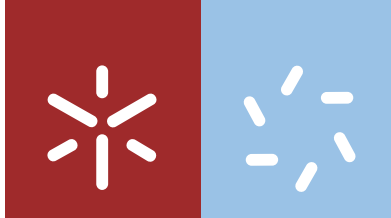


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Inês Saavedra Almeida Barros Mota

**Geração de Segundo Harmónico em
Nanofibras Poliméricas Dopadas
com Cristais Orgânicos**

outubro de 2016



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Inês Saavedra Almeida Barros Mota

**Geração de Segundo Harmónico em
Nanofibras Poliméricas Dopadas
com Cristais Orgânicos**

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Física
Ramo em Física Fundamental

Trabalho realizado sob orientação do
Professor Doutor Michael Belsley
e da
Professora Doutora Etelvina Matos Gomes

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Professor Doutor Michael Belsley e Professora Doutora Etelvina Matos Gomes, agradeço por me guiarem neste percurso com o seu conhecimento e a sua disponibilidade, mesmo nos momentos mais adversos.

Ao Hugo Gonçalves, pelas respostas a todas as minhas questões e por me permitir o uso de material por ele realizado, nomeadamente as imagens de polarimetria apresentadas na secção 6.3.2 deste mesmo trabalho.

Agradeço, especialmente, às pessoas que são o meu porto seguro e que têm feito da minha vida um percurso de amor e companheirismo.

Finalmente, um enorme obrigada a todas aquelas e aqueles que lutam para que o conhecimento não seja aprisionado.

Resumo

Os cristais orgânicos têm sido alvo de um especial interesse tecnológico, por apresentarem não-linearidades óticas superiores aos materiais cristalinos inorgânicos. A para-nitroanilina (pNA) é um cristal orgânico que tem sido bastante estudado, pois apresenta uma elevada hiperpolarizabilidade. Contudo, esta cristaliza numa estrutura centro-simétrica, proibindo a ocorrência de respostas óticas não-lineares, como a Geração de Segundo Harmónico (SHG). Verificou-se, porém, que quando estes cristais estão incorporados em nanofibras produzidas pelo processo de *electrospinning*, é medido um alto sinal de SHG. Esta tese tem, assim, como objetivo principal compreender a origem física desta resposta não-linear elevada. Para tal, foram conduzidos dois estudos. O primeiro consiste na criação de um modelo fenomenológico, que pressupõe que a geração de segundo harmónico é proveniente das superfícies, onde existe quebra de centro-simetria do interior do cristal. O segundo estudo procura compreender como o sinal de SHG é afetado com a variação de parâmetros no processo de *electrospinning*. Para além disso, compara-se o sinal das fibras de pNA com o sinal gerado por nanofibras dopadas com outros cristais orgânicos da mesma família da pNA. Esta análise será feita recorrendo aos resultados obtidos através da difração de raios-X, microscopia eletrónica de varrimento e polarimetria de SHG. A medição de um sinal de SHG a partir das nanofibras dopadas com cristais de para-nitroanilina, obtidas por *electrospinning*, revelou que estas são um gerador de segundo harmónico com bastante potencial, quando são ajustados certos parâmetros do processo mencionado, como o diâmetro de agulha, a taxa de deposição, o potencial aplicado, a concentração do cristal de pNA e o polímero escolhido. Verificou-se, também, uma elevada diferença entre os valores previstos teoricamente através do modelo fenomenológico criado e os valores estimados experimentalmente. Desta forma, o sinal de SHG medido não será unicamente proveniente das superfícies do cristal. Aponta-se para uma possível contribuição multipolar ou para um eventual sinal proveniente de uma nova fase que cresce entre as superfícies dos cristais e o polímero e cuja presença não é detetada na difração de raios-X.

Palavras-chave:

geração de segundo harmónico, cristais orgânicos, *electrospinning*

Abstract

Organic crystals have been the focus of a special technological interest, because they present optical nonlinearities superior to inorganic crystalline materials. Para-nitroaniline (pNA) is an organic crystal that has been extensively studied due to the fact that it presents a high hyperpolarizability. However, it crystallizes in a center-symmetrical structure, preventing the occurrence of nonlinear optical responses, such as Second Harmonic Generation (SHG). It was found, however, that when these crystals are incorporated into nanofibers produced by the electrospinning process, a high SHG signal is measured. Thus, the main objective of this thesis is to understand the physical origin of this high non-linear response. To achieve this goal, two studies were conducted. The first approaches the creation of a phenomenological model, which assumes that the second harmonic generation is coming from areas where there is a break in the center symmetry in the crystal interior. The second study seeks to understand how the SHG signal is affected with varying parameters in the electrospinning process and the use of other organic crystals from the same family of pNA in the fibers. This analysis will be done using the results obtained by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and SHG polarimetry.

The measurement of the SHG signal from nanofibers doped with para-nitroaniline crystals obtained by electrospinning, revealed that these are a second harmonic generator with plenty of potential, when certain parameters of that process are adjusted, as the needle diameter, the deposition rate, the applied potential, the concentration of pNA crystal and polymer selected.

It was also found a large difference between the values experimentally estimated and the values predicted by the created phenomenological model. Thus, it seems that the SHG signal measured does not arise only from the surfaces of the crystal. It is conjectured the existence of a multipolar contribution or a signal from a new phase that grows between the surfaces of the crystals and the polymer and whose presence is not detected in X-ray diffraction.

Keywords:

second harmonic generation (SHG), organic crystals, electrospinning

Conteúdo

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	v
Lista de Tabelas	ix
Lista de Figuras	xi
Lista de Abreviaturas	xv
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Organização da tese	2
I Estudo Teórico	5
2 Geração de Segundo Harmónico	6
2.1 Ótica Não-Linear	6
2.2 Teoria de SHG	8
2.2.1 Influência da centro-simetria na resposta de SHG	10
2.2.2 Simetrias do tensor $\chi^{(2)}$	11
2.2.3 Algumas considerações sobre o tensor $\chi^{(2)}$	12
2.3 SHG em materiais centro-simétricos: o caso da pNA	13
3 Modelo fenomenológico para SSHG	17
3.1 Descrição do modelo	18
3.2 Cálculo de SSHG	25
II Estudo Experimental	33
4 <i>Electrospinning</i> e materiais utilizados	34

4.1	<i>Electrospinning</i>	34
4.1.1	Introdução	34
4.1.2	Montagem experimental	36
4.2	Materiais	37
4.2.1	Polímero	37
4.2.2	Cristais orgânicos: pNA, 3NA e MNA	38
4.3	Preparação das soluções	40
5	Técnicas de caracterização das nanofibras	43
5.1	Difração de Raios-X	43
5.2	Microscopia Eletrónica de Varrimento	44
5.3	Polarimetria de SHG	45
6	Resultados e Discussão	49
6.1	Difração de Raios-X	49
6.2	Microscopia eletrónica de varrimento	58
6.3	Polarimetria de SHG	62
6.3.1	Simulação da curva obtida para a pNA	62
6.3.2	Medidas experimentais	67
6.4	Modelo fenomenológico	72
6.4.1	Estimativa experimental	72
6.4.2	Previsão teórica	73
7	Conclusões	77
7.1	Observações finais	77
7.2	Trabalho futuro	78
A	Intensidade de SSHG	79
A.1	Cálculo de $\left \mathbf{e}_{0-a}^{\Omega} \cdot \chi_s^{(2)} : \mathbf{e}_a^{\omega} \mathbf{e}_a^{\omega} + \mathbf{e}_{0-b}^{\Omega} \cdot \chi_s^{(2)} : \mathbf{e}_b^{\omega} \mathbf{e}_b^{\omega} \right $	79
A.2	Determinação da intensidade incidente	84
	Bibliografia	87

Lista de Tabelas

6.1	Imagens obtidas por <i>SEM</i> para as fibras de pNA e pNA com o dobro da concentração e diferentes pesos moleculares do polímero.	59
6.2	Imagens obtidas por <i>SEM</i> para as fibras de MNA e diferentes pesos moleculares do polímero.	60
6.3	Imagens obtidas por <i>SEM</i> para as fibras de 3NA e PMMA A.	60
A.1	Componentes não nulas do tensor $\chi_s^{(2)}$ com os respectivos valores numéricos, para a superfície do plano (202) da pNA [43]	81
A.2	Índices de refração dos diferentes constituintes do modelo em camadas.	84

Lista de Figuras

2.1	Esquema de SHG em termos de a) geometria de interação e b) descrição de níveis energia [9].	10
2.2	Em a) tem-se a representação de um <i>bulk</i> de 3-dimensões, no qual as interações de Coulomb favorecem um emparelhamento com um alinhamento anti-paralelo lado-a-lado, levando ao cancelamento das propriedades óticas não-lineares macroscópicas. Na estrutura 1-dimensional, representada em b), domina um arranjo polar <i>head-to-tail</i> , o que faz com que haja uma adição construtiva dos momentos dipolares [5]. . .	15
3.1	Representação esquemática do modelo fenomenológico de várias camadas. O ar é o meio correspondente à entrada e saída do feixe de luz; o cristal de pNA é limitado por duas superfícies não-lineares que, por sua vez, fazem fronteira com o polímero.	19
3.2	Representação esquemática do vetor de onda e campo eletromagnético que definem uma onda plana a propagar-se num dado meio.	23
4.1	Esquema de uma montagem básica de <i>electrospinning</i> (baseado em [54, 55]).	35
4.2	Esquema da montagem de <i>electrospinning</i> utilizado (baseado em [59]).	37
4.3	Estrutura química da (a) pNA, (b) 3NA e (c) MNA. É possível verificar que a pNA apresenta o grupo nitro (NO_2) na posição 4, enquanto que este grupo se encontra na posição 3 na 3NA.	38
5.1	Esquema de polarimetria usado, baseado no esquema fornecido pelo meu colega Hugo Gonçalves.	45
5.2	Esquema dos gráficos obtidos por análise polarimétrica (baseado em [94]). É possível observar a resposta da polarização de SHG, desde uma estrutura desordenada (à esquerda) a ordenada (à direita). . . .	46

6.1	Difratograma de raios-X de filmes de polímeros PMMA A e B (sobre um <i>slide</i> de vidro).	50
6.2	Difratograma de raios-X de fibras de PMMA A, que foram produzidas com diferentes parâmetros no <i>electrospinning</i> ; à esquerda: foi usada a tensão de 17 kV e taxas de deposição de 0.05 e 0.40 ml/h; à direita: foi usada a tensão de 19 kV e taxas de deposição de 0.15 e 0.40 ml/h, à exceção da linha a azul, em que foi usada a tensão de 14 kV para uma taxa de deposição de 0.15 ml/h.	50
6.3	Difratograma de raios-X de pós de pNA, obtido com o programa <i>Mercury</i> [96].	51
6.4	Comparação de fibras feitas com PMMA A e pNA, utilizando a tensão de 17 kV, o diâmetro de agulha de 0.6 mm e diferentes taxas de deposição.	52
6.5	Comparação de fibras feitas com PMMA A e pNA, utilizando a taxa de deposição de 0.05 ml/h, diferentes diâmetros de agulha e diferentes tensões (a verde encontra-se a curva já representada na fig. 6.4). . . .	53
6.6	Comparação de fibras feitas com PMMA B e pNA com o dobro da concentração, utilizando a tensão de 17 kV, o diâmetro de agulha de 0.6 mm e diferentes taxas de deposição.	53
6.7	Difratograma de raios-X de pós de MNA, obtido com o programa <i>Mercury</i> [96].	54
6.8	PMMA A com MNA, utilizando a tensão de 17 kV, o diâmetro de agulha de 0.6 mm e diferentes taxas de deposição.	55
6.9	PMMA B com MNA, utilizando a tensão de 17 kV, o diâmetro de agulha de 0.6 mm e diferentes taxas de deposição.	55
6.10	PMMA B com MNA, utilizando a tensão de 14 kV, o diâmetro de agulha de 0.6 mm e diferentes taxas de deposição.	56
6.11	Difratograma de raios-X de pós de 3NA, obtido com o programa <i>Mercury</i> [96].	57
6.12	Comparação de fibras feitas com PMMA A e 3NA, utilizando a tensão de 17 kV, o diâmetro de agulha de 0.6 mm e diferentes taxas de deposição.	57

6.13	Comparação de fibras feitas com PMMA B e 3NA, utilizando a tensão de 17 kV, o diâmetro de agulha de 0.6 mm e diferentes taxas de deposição.	58
6.14	Célula unitária da para-nitroanilina, com os respectivos eixos cristalográficos (a, b, c) e eixos dielétricos (X, Y, Z) representados. O plano de cor amarela é uma representação do plano cristalográfico (202). . .	65
6.15	Uma outra perspectiva espacial da célula unitária da para-nitroanilina, com os eixos cristalográficos (a, b, c) e dielétricos (X, Y, Z) representados. Apresenta-se a orientação do plano cristalográfico (202), a amarelo, relativamente ao eixo cristalográfico “a”.	65
6.16	Gráfico polar da simulação da intensidade de SHG em função do ângulo de polarização γ , segundo o plano cristalográfico (202) da pNA.	66
6.17	Gráfico polar da intensidade de SHG medida, para fibras de PMMA A dopadas com pNA.	67
6.18	Gráfico polar da intensidade de SHG medida, para fibras de PMMA B dopadas com pNA, com o dobro da concentração da solução inicial.	68
6.19	Gráfico polar da intensidade de SHG medida, para fibras de PMMA B dopadas com MNA.	68
6.20	Gráfico polar da intensidade de SHG medida, para fibras de PMMA A dopadas com 3NA.	69
6.21	Intensidade de SHG de nanofibras de pNA para a configuração q-p (a 0°) em função de diferentes parâmetros ao nível do <i>electrospinning</i> (como a taxa de deposição, tensão e diâmetro da agulha usada) e da solução (como a concentração do cristal).	70
6.22	Intensidade de SHG de nanofibras de pNA para a configuração q-s (a 90°) em função de diferentes parâmetros ao nível do <i>electrospinning</i> e da solução.	71
6.23	Intensidade de SHG de nanofibras dopadas com pNA, pNA com o dobro da concentração, MNA e 3NA, para as configurações q-p (a 0°) e q-s (a 90°).	71

- 6.24 Gráfico 3-dimensional da intensidade de geração de 2^o harmónico criada à saída da nanofibra, em função dos ângulos de polarização Γ e γ 75
- 6.25 Gráfico que apresenta a variação da intensidade, em função dos ângulos de polarização Γ e γ , através do padrão *dégradé* de cores cuja legenda se encontra à direita. 75

Lista de Abreviaturas

c.c.	complexo conjugado
DMF	Dimetilformamida
MNA	2-metil-4-nitroanilina
PLLA	Poly(L-Lactic Acid) ou Poli(ácido L-Lático)
PMMA	Poli(metil metacrilato)
pNA	para-nitroanilina ou 4-nitroanilina
rpm	rotações por minuto
SHG	Second Harmonic Generation ou Geração de Segundo Harmónico
SSHG	Surface Second Harmonic Generation ou Geração de Segundo Harmónico de Superfície
Z	número de vizinhos mais próximos na célula unitária
3NA	meta-nitroanilina ou 3-nitroanilina

Capítulo 1

Introdução

1.1 Enquadramento

Materiais com uma elevada resposta ótica não-linear são de um grande interesse tecnológico, ao nível de processamento de sinal, armazenamento de dados e tecnologias de telecomunicação [1]. Os cristais orgânicos são materiais especialmente atrativos para estas aplicações e também para incorporar em dispositivos eletrónicos e ótico-eletrónicos, como díodos emissores de luz e células fotovoltaicas, pois apresentam não-linearidades óticas superiores aos materiais cristalinos inorgânicos. Para além disso, são de fácil manuseamento, mais baratos, oferecem curto tempo de resposta e possuem elevada resistência ao dano por radiação ótica. Os cristais orgânicos com elevada suscetibilidade não-linear de 2^a ordem são de grande utilidade na alteração de comprimentos de onda em lasers e em telecomunicações óticas, como moduladores eletro-óticos [1, 2, 3, 4, 5].

Contudo, uma grande parte dos materiais orgânicos em duas ou três dimensões cristalizam numa simetria com centro de inversão, na qual as interações de Coulomb tendem a favorecer um arranjo anti-paralelo dos momentos dipolares, o que proíbe a geração de segundo-harmónico [5]. Um destes cristais orgânicos, que cristalizam numa estrutura com centro de simetria, é a para-nitroanilina (pNA). Verificou-se, porém, que quando a pNA é incorporada em fibras produzidas pelo processo de *electrospinning*, estas são um eficiente gerador de segundo-harmónico a partir de luz no infravermelho próximo [6].

A investigação indica que num confinamento de uma dimensão, como é o caso das

nanofibras, é forçado um arranjo polar *head-to-tail* (cabeça-à-cauda), o que faz com que haja uma adição construtiva dos momentos dipolares moleculares e seja possível o surgimento de um sinal de Geração de Segundo Harmónico (processo frequentemente designado pela sigla SHG, que significa *Second Harmonic Generation*), sendo esta resposta ótica não-linear uma resposta molecular [5]. Outros estudos indicam que esse confinamento pode, no caso de cristais sem centro de simetria, originar uma cristalização com orientação preferencial dos momentos dipolares moleculares na célula unitária, conduzindo a um aumento da intensidade de geração de segundo harmónico [7, 8]. Por outro lado, a pNA mantém uma estrutura centro-simétrica quando cristalizada no interior de fibras produzidas pelo processo de *electrospinning*.

Tendo por base estes pressupostos, esta tese tem como intuito principal compreender a origem física da resposta não-linear elevada dos cristais de pNA quando estes estão incorporados em nanofibras produzidas pelo processo de *electrospinning*. Para alcançar este objetivo foram realizados dois estudos. O primeiro consiste na criação de um modelo fenomenológico, que pressupõe que a geração de segundo harmónico é proveniente das superfícies, onde existe quebra da centro-simetria do interior do cristal (*bulk*). O segundo estudo procura compreender como é afetado o sinal de SHG com a variação de parâmetros no processo de *electrospinning* e com o uso de outros cristais orgânicos da mesma família da pNA nas fibras. Esta análise será feita recorrendo aos resultados obtidos através de difração de raios-X, microscopia eletrónica de varrimento e polarimetria de SHG.

1.2 Organização da tese

Tendo em conta os dois estudos mencionados e os objetivos que se propõe alcançar, este trabalho foi organizado em duas partes: a Parte I apresenta o estudo teórico e a Parte II o estudo experimental.

Na Parte I, o Capítulo 2 (Geração de Segundo Harmónico) estabelece os fundamentos básicos sobre o fenómeno de Geração de Segundo Harmónico, fundamental para a compreensão dos capítulos seguintes. Para isso, será explicitado sucintamente o que é a Ótica Não-Linear e a Teoria de SHG, bem como a sua aplicação em materiais centro-simétricos, como a pNA. No Capítulo 3 (Modelo fenomenológico para

SSHG) é apresentado o modelo fenomenológico criado que procura descrever a propagação da luz numa fibra dopada com cristais orgânicos de pNA e assumindo que a geração de segundo harmónico é proveniente das superfícies. Na última parte deste capítulo é calculada a intensidade de Geração de Segundo Harmónico de Superfície, também denominada pela sigla SSHG (*Surface Second Harmonic Generation*).

Entrando na parte experimental (Parte II), o Capítulo 4 (*Electrospinning* e materiais utilizados) aborda a produção das nanofibras. Começa-se por explicitar sucinamente o processo de *electrospinning* e a montagem experimental usada. Seguidamente, são apresentados os materiais usados nas fibras, nomeadamente os polímeros e os cristais orgânicos (para-nitroanilina, 3-nitroanilina e 2-metil-4-nitroanilina). Por fim, descreve-se a preparação das soluções que são usadas no *electrospinning* para o fabrico das fibras. Esta parte termina com o Capítulo 5 (Técnicas de caracterização das nanofibras), onde são apresentadas as três técnicas de caracterização das fibras: difração de raios-X, microscopia eletrónica de varrimento e polarimetria de SHG.

O Capítulo 6 (Resultados e Discussão) será dedicado à apresentação e discussão dos resultados dos estudos teórico e experimental. Começa-se, primeiramente, por apresentar os resultados obtidos através das técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrónica de varrimento e polarimetria de SHG. No ponto relativo a esta última técnica, é ainda apresentada a simulação das curvas obtidas por polarimetria para a pNA. Este capítulo termina com os resultados e discussão do modelo fenomenológico.

No Capítulo 7 (Conclusões) desenvolvem-se as conclusões e observações finais que procuram relacionar os resultados dos dois estudos. São também apresentadas sugestões para trabalho futuro.

O Capítulo A (Intensidade de SSHG) é um anexo com os cálculos necessários, desenvolvidos a partir do apresentado no Capítulo 3 (Modelo fenomenológico para SSHG), para a obtenção de um valor para a intensidade de SSHG.

Parte I

Estudo Teórico

Capítulo 2

Geração de Segundo Harmónico

Neste Capítulo, começa-se por explicitar o que é a Ótica Não-Linear, para seguidamente dar lugar à explicação do fenómeno que é objeto desta tese: a Geração de Segundo Harmónico. Apresentam-se os conhecimentos básicos que se consideram necessários à compreensão dos capítulos seguintes, inclusivamente da Parte II deste trabalho.

2.1 Ótica Não-Linear

A Ótica é o ramo da Física que lida com a interação entre a luz e a matéria. Imaginemos uma fonte luminosa em que as respetivas ondas incidem num certo material e se propagam ao longo deste. Quando a intensidade da luz é baixa, as ondas que percorrem esse material não interagem umas com as outras. Por outro lado, quando a intensidade da luz é suficientemente elevada, o que se pode obter a partir de uma fonte de luz coerente (como o laser), as ondas interagem entre si e com o meio onde se propagam. Quando tal acontece, tem-se um fenómeno que se inclui na categoria de Ótica Não-Linear. O termo não-linear refere-se à relação não-linear entre o campo ótico aplicado e a resposta do material. Por exemplo, no processo de Geração de Segundo Harmónico, que é alvo de estudo deste trabalho, a resposta do material depende quadraticamente do campo elétrico aplicado. É, por isso, um exemplo de Ótica Não-Linear [9, 10].

Para compreender as origens da não-linearidade ótica convém ter presente que uma onda de luz consiste num campo elétrico e num campo magnético que oscilam

a frequências óticas, o que compreende um intervalo de 10×10^{13} a 10×10^{17} Hz. Quando um feixe de luz incide sobre um material que é dielétrico, o campo ótico elétrico faz com que as *bound charges* se desloquem ligeiramente, dispondo as cargas positivas na direção do campo e as cargas negativas na direção contrária. Como este movimento é oscilatório, são induzidos dipólos elétricos oscilantes que atuam como uma fonte de radiação. Estes têm um dado momento elétrico dipolar associado, que pode ser representado como:

$$\mu_i = \mu_{0,i} + \alpha_{ij}E_j^\omega + \frac{1}{2}\beta_{ijk}E_j^\omega E_k^\omega + \frac{1}{6}\gamma_{ijkl}E_j^\omega E_k^\omega E_l^\omega + \dots \quad (2.1)$$

A convenção de Einstein é invocada nesta expressão 2.1, o que significa que os índices repetidos devem ser entendidos como uma soma sobre as componentes cartesianas x, y e z [10, 11]. É possível identificar μ_0 como o dipólo permanente, α_{ij} como a polarizabilidade molecular, β_{ijk} e γ_{ijkl} como a primeira e segunda hiperpolarizabilidade elétrica, respetivamente [12, 13].

O conjunto dos dipólos induzidos no meio cristalino pode ser representado, numa perspetiva macroscópica, como uma polarização induzida. Pode dizer-se que o efeito do campo ótico no meio dielétrico é induzir uma polarização, podendo esta ser expressa, de uma forma geral, através da expansão [9, 10, 14, 15]:

$$\begin{aligned} P_i &= \varepsilon_0 \left(\chi_{ij}^{(1)} E_j^\omega + \chi_{ijk}^{(2)} E_j^\omega E_k^\omega + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j^\omega E_k^\omega E_l^\omega + \dots \right) \\ &\equiv P_i^{(1)} + P_i^{(2)} + P_i^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (2.2)$$

O primeiro termo, $P_i^{(1)}$, refere-se à polarização linear, enquanto que os restantes termos são relativos à polarização não-linear [15].

A quantidade $\chi_{ij}^{(1)}$ é a suscetibilidade linear, enquanto as quantidades $\chi_{ijk}^{(2)}$, $\chi_{ijkl}^{(3)}$ são as suscetibilidades óticas não-lineares de segunda e terceira ordem, respetivamente. Em geral, as suscetibilidades elétricas dependem da frequência do campo aplicado. Neste caso, estas serão consideradas constantes, pois na maioria dos materiais com resposta não-linear elevada pode assumir-se uma resposta instantânea [9]. Considera-se, também, o princípio da localidade, em que o campo elétrico aplicado num dado ponto não altera a resposta num outro ponto. Isto quer dizer que o

meio considerado é não-dispersivo, pois a polarização induzida depende do campo elétrico aplicado de uma forma instantânea e local [14].

O efeito do campo ótico magnético é muito pequeno, pelo que este é desprezado. As cargas carregadas positivamente, como os núcleos dos iões, têm uma massa consideravelmente superior à dos eletrões, pelo que para frequências óticas elevadas (região do UV e da região do visível do espectro) o movimento dos eletrões é o mais significativo [10].

A Ótica Não-Linear é complexa em termos de notação, pois existem várias formas de expressar as mesmas quantidades. Neste trabalho, segue-se a convenção que usa o sistema internacional de unidades e que define o campo elétrico com o fator $1/2$, como se verá mais à frente na eq. (2.5) [10, 14, 16].

2.2 Teoria de SHG

O processo de Geração de Segundo Harmônico foi descoberto em 1961 por Franken et. al [17], pouco tempo após a descoberta do laser [18]. Costuma-se dizer que este fenómeno é responsável pelo nascimento da Ótica Não-Linear.

Através das equações de Maxwell com uma fonte de radiação não-linear, é possível obter a equação de onda para um meio ótico não-linear [9, 19, 20]. Esta é descrita por:

$$\nabla^2 E - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P^{NL}}{\partial t^2} \quad (2.3)$$

Como se pretende estudar o fenómeno de SHG, o termo da polarização não-linear P^{NL} , na eq. (2.3), deve ser substituído pela polarização de 2ª ordem que é dada por [10]:

$$P_i^{(2)} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j^\omega E_k^\omega \quad (2.4)$$

Uma solução possível para a equação homogénea de (2.3), é a onda plana monocromática de frequência ω :

$$E^\omega(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} (\mathbf{E}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} + c.c.) \quad (2.5)$$

Esta solução é apenas a de primeira ordem, mas é uma boa aproximação ao campo

total [20]. Se tomarmos o quadrado desta eq. (2.5) e inserirmos na eq. (2.4), vemos que a polarização é dada por:

$$P_i^{(2)} = \frac{1}{4}\epsilon_0\chi_{ijk}^{(2)}|E|^2 + \frac{1}{8}\epsilon_0\chi_{ijk}^{(2)}(E^2e^{-2i\omega t} + c.c.) \quad (2.6)$$

O primeiro termo possui frequência nula e não contribui para a geração de radiação eletromagnética, pois a segunda derivada em ordem ao tempo da eq. (2.3) anula este termo. O segundo termo, que possui a frequência 2ω , vai contribuir para a geração de radiação à frequência 2ω , de segundo harmónico [9].

De um ponto de vista microscópico, quando uma fonte de radiação de frequência ω com uma intensidade suficientemente elevada incide sobre um meio material cristalino, os eletrões oscilam desenvolvendo um momento dipolar oscilante nas moléculas. Se a estrutura cristalina for não centro-simétrica, como se verá mais à frente, os eletrões oscilam à frequência 2ω e, conseqüentemente, radiam um campo a essa mesma frequência, permitindo a geração de segundo harmónico [9, 10]. A resposta dos vários dipólos à radiação incidente é feita através da suscetibilidade elétrica de segunda ordem $\chi^{(2)}$, que é uma propriedade do material que mede a facilidade de um material ser polarizado. O processo de SHG é, assim, esquematicamente representado na parte a) da fig. 2.1 [9]. Convém notar que, após a incidência do feixe fundamental numa dada amostra, os feixes de radiação gerados de frequência ω e 2ω não têm, de uma forma geral, a mesma direção [19, 21].

Uma outra forma de interpretar o fenómeno de SHG é através de um processo quântico, representado na parte b) da fig. 2.1. Os fotões que compõem as várias frequências do campo podem interagir entre eles. Desta forma, dois fotões de frequência ω são destruídos e em simultâneo é gerado um fotão com frequência 2ω . A linha a sólido na fig. 2.1, parte b), representa o estado fundamental atómico e as linhas a tracejado representam níveis virtuais [9, 22, 23].

A geração de segundo harmónico é, assim, um processo frequentemente usado para converter o comprimento de onda de um dado laser num outro, de uma diferente região do espectro de radiação [9].

Uma quantidade importante quando se fala em SHG é a intensidade correspondente. É possível obter uma expressão para esta [15]:

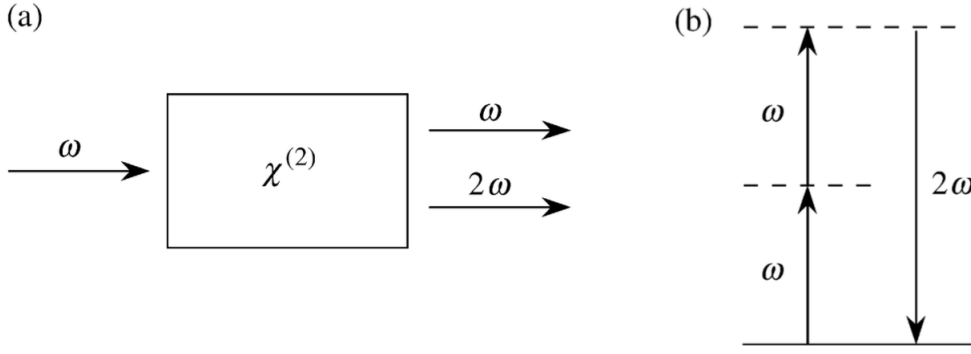


Figura 2.1: Esquema de SHG em termos de a) geometria de interação e b) descrição de níveis energia [9].

$$I^{2\omega} = \left(\frac{\mu_0}{\varepsilon}\right)^{3/2} \frac{\omega^2 \chi_{ijk}^2 L^2}{n^3} (I^\omega)^2 \frac{\sin^2 1/2 \Delta k L}{(1/2 \Delta k L)^2} \quad (2.7)$$

em que L é o comprimento do cristal, n é o índice de refração do cristal sobre o qual a radiação incide, I^ω é a intensidade do feixe incidente e Δk é o desfasamento entre os vetores de onda do feixe fundamental e de segundo harmónico.

Para uma geração eficiente de SHG, tem-se que:

$$\Delta k = \frac{2\omega}{c} (n^\omega - n^{2\omega}) \quad (2.8)$$

em que n^ω e $n^{2\omega}$ são os índices de refração do cristal para a frequência fundamental e de segundo harmónico, respetivamente [15].

Da eq. (2.8) decorre a chamada condição de *phase-matching*: $n^\omega = n^{2\omega}$. Esta deve ser satisfeita para cristais macroscópicos, o que é conseguido através de uma determinada montagem do cristal relativamente ao sistema de medição de SHG [15, 20, 24]. Contudo, se os cristais forem suficientemente pequenos, o que acontece no caso em que estes estão incorporados nas fibras produzidas por *electrospinning*, não é necessário ter em consideração os efeitos de *phase-matching* na Geração de Segundo Harmónico.

2.2.1 Influência da centro-simetria na resposta de SHG

Os fenómenos óticos de segunda ordem acontecem apenas em materiais não centro-simétricos, isto é, em materiais que não apresentam um centro de inversão.

Os materiais centro-simétricos possuem um ponto que mantém o material sem alteração, aplicando uma inversão espacial [25]. Num cristal com centro-simetria, uma mudança nos sinais dos campos deve alterar o sinal da polarização. Assim, a equação $P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2$ fica $-P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} (-E)^2 = P^{(2)}$. Esta igualdade só é válida se $\chi^{(2)} = 0$, o que evidencia a proibição de um sinal de SHG para materiais centrosimétricos [9, 15]. Das 32 classes de cristais existentes, 21 delas apresentam um tensor de suscetibilidade de segunda-ordem não nulo [9].

2.2.2 Simetrias do tensor $\chi^{(2)}$

O tensor $\chi_{ijk}^{(2)}$ é um tensor de terceira ordem, pelo que contém 27 componentes. É, por isso, importante explorar as simetrias que possam existir e que reduzem o número de elementos independentes no tensor. Da eq. (2.4) decorre a chamada permutação intrínseca, para uma dada polarização $P_i^{(2)}$ [10, 14]:

$$\varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega_1, \omega_2) = \varepsilon_0 \chi_{ikj}^{(2)}(-2\omega; \omega_2, \omega_1) \quad (2.9)$$

Existe a permutação dos dois últimos índices e das respectivas frequências. Como no fenómeno de SHG as frequências são iguais ($\omega_1 = \omega_2 = \omega$), é sempre válido considerar que $\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)}$, neste caso.

Para o processo de SHG é comum introduzir-se um novo tensor definido da seguinte forma:

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \quad (2.10)$$

O fator $\frac{1}{2}$ tem meramente a ver com uma convenção histórica [9].

Tomando em conta a permutação intrínseca, é possível reduzir o número de componentes do tensor de 3^a ordem d_{ijk} , podendo criar-se uma matriz d_{il} de 3x6, que possui 18 elementos independentes [26, 27]. O índice “l” corresponde à contração dos índices “jk” e toma os seguintes valores:

1	1	2	3	4	5	6
jk	xx	yy	zz	yz zy	xz zx	xy yx

A polarização não linear pode, então, ser escrita como:

$$P_i^{(2)} = \varepsilon_0 d_{il} E_j^\omega E_k^\omega \quad (2.11)$$

Em forma de matriz esta tem a forma:

$$\begin{bmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} (E_x^\omega)^2 \\ (E_y^\omega)^2 \\ (E_z^\omega)^2 \\ 2E_y^\omega E_z^\omega \\ 2E_x^\omega E_z^\omega \\ 2E_x^\omega E_y^\omega \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

Convém notar que os elementos da matriz d_{il} não se transformam como as componentes de um tensor de segunda-ordem [10].

Quando todas as frequências do campo se encontram na região espectral transparente, distante de ressonâncias do meio não-linear, é possível admitir a chamada simetria de Kleinman [10]. Esta simetria permite reduzir o número de elementos independentes na matriz d_{il} para 10 elementos [28]. Assim, quando esta é válida tem-se:

$$\begin{aligned} d_{15} &= d_{31} = \chi_{xzx} = \chi_{xxz} = \chi_{zxx} \\ d_{16} &= d_{21} = \chi_{xxy} = \chi_{xyx} = \chi_{yxx} \\ d_{24} &= d_{32} = \chi_{yyz} = \chi_{yzy} = \chi_{zyy} \\ d_{26} &= d_{12} = \chi_{yxy} = \chi_{yyx} = \chi_{xyy} \\ d_{34} &= d_{23} = \chi_{zyz} = \chi_{zzz} = \chi_{yzz} \\ d_{35} &= d_{13} = \chi_{zzx} = \chi_{zxx} = \chi_{xzz} \\ d_{36} &= d_{25} = d_{14} = \chi_{zxy} = \chi_{zyx} = \chi_{yzx} = \chi_{yxz} = \chi_{xyz} = \chi_{xzy} \end{aligned} \quad (2.13)$$

2.2.3 Algumas considerações sobre o tensor $\chi^{(2)}$

É importante notar que o tensor não-linear $\chi_{ijk}^{(2)}$ é definido relativamente ao referencial dos eixos principais dielétricos de um dado cristal - esta informação será útil para a compreensão do ponto 7.3.1, que se intitula “Simulação da curva obtida para a pNA”. Deve-se distinguir os eixos cristalográficos (a, b, c) dos eixos dielétricos (X,Y,Z). Estes últimos são definidos relativamente aos índices de refração e são

sempre ortogonais entre si. A ortogonalidade ou não dos eixos cristalográficos é ditada pela estrutura de simetria do cristal [29, 30]. Os cristais monoclinicos, classe de cristal a que a pNA pertence [31], são um exemplo em que um ângulo entre dois eixos do cristal é diferente de 90° [32]. Sendo assim, os eixos dielétricos e cristalográficos não são necessariamente coincidentes [33].

Chama-se, ainda, à atenção para o caráter tensorial da suscetibilidade elétrica, que é uma quantidade que relaciona a polarização induzida e o campo elétrico. Num material isotrópico a polarização induzida é sempre paralela ao campo elétrico, o que acontece somente para cristais com simetria cúbica. Nesta situação, a suscetibilidade torna-se uma constante. Todos os outros cristais são anisotrópicos em termos óticos, o que significa que a polarização pode tomar várias direções relativamente ao campo elétrico. Consequentemente, os índices de refração do cristal não são independentes da direção e é possível ter-se cristais uniaxiais, quando $n_X = n_Y \neq n_Z$ (nos quais se incluem as classes de cristais hexagonal, trigonal e tetragonal) e biaxiais, em que $n_X \neq n_Y \neq n_Z$ (o que acontece para as classes de cristais ortorrômbico, monoclinico e triclinico). Assim, a suscetibilidade elétrica surge como um tensor num material anisotrópico [9, 15, 26, 29, 30].

2.3 SHG em materiais centro-simétricos: o caso da pNA

Como foi já mencionado neste Capítulo, o SHG apenas é possível em materiais que não possuem centro-simetria, na aproximação dipolar elétrica. Assim, quando num material centro-simétrico é possível a observação do fenómeno de SHG, esta pode ser devida a dois fatores que podem ocorrer em simultâneo. Um é devido à influência das superfícies e interfaces do meio nas quais a centro-simetria é quebrada. Neste caso, tem-se uma suscetibilidade superficial $\chi_s^{(2)}$, que surge da descontinuidade estrutural e da descontinuidade do campo na interface [34]. O outro é devido a efeitos de ordem superior, que decorrem de interações multipolares de ordem superior, como quadrupólos elétricos e dipólos magnéticos, no *bulk* [25, 35, 36]. Os efeitos multipolares que ocorrem no *bulk* são inferiores às interações dipolares eléctricas, mas podem ser semelhantes às contribuições que advêm da superfície [37, 38].

A pNA, que é o material no qual este trabalho incide, apresenta um *bulk* centro-simétrico, o que proíbe um sinal de SHG numa aproximação dipolar elétrica (ver parte a) da fig. 2.2). No entanto, em 1994, Kobayashi et al. [39] mediram um sinal de 2º harmônico segundo o plano de clivagem¹ (101) deste cristal. Posteriormente, Malagoli et al. [41] desenvolveram uma teoria microscópica para a geração de segundo-harmônico de superfície de cristais moleculares. A partir dos cálculos realizados, obtiveram um sinal de SHG para alguns planos cristalográficos da pNA, nomeadamente os de clivagem (101) e (202). Os resultados revelaram um sinal de SHG tão intenso, que os autores afastaram a possibilidade de este ter sido induzido pelas superfícies e apontaram para um eventual sinal proveniente do *bulk*, com uma nova fase que cresce à superfície [41, 42, 43].

Quando a pNA é incorporada em nanofibras produzidas por *electrospinning*, verifica-se também um elevado sinal desta [6]. Há uma forte possibilidade de os momentos dipolares se arranjam no interior da nanofibra, que é considerada uma estrutura de uma dimensão, num arranjo polar *head-to-tail*, o que faz com que haja uma adição construtiva dos momentos dipolares e seja possível o surgimento de um sinal de SHG (ver fig. 2.2) [5]. Contudo, a pNA mantém a sua estrutura centro-simétrica no interior das nanofibras [6], pelo que importa compreender a origem física responsável por um sinal de SHG tão elevado. Neste trabalho, procura-se compreender o papel das superfícies do cristal de pNA na origem de SHG, através da criação do modelo criado que se apresenta no Capítulo seguinte.

¹ De uma forma geral, os cristais quebram segundo planos cristalográficos bem definidos, a que se chamam planos de clivagem [40].

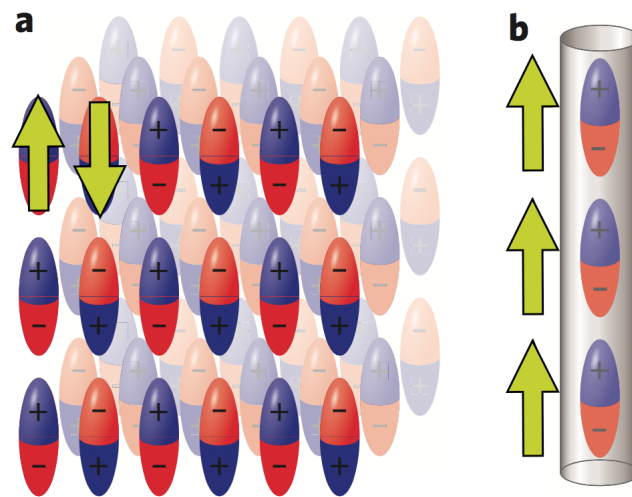


Figura 2.2: Em a) tem-se a representação de um *bulk* de 3-dimensões, no qual as interações de Coulomb favorecem um emparelhamento com um alinhamento anti-paralelo lado-a-lado, levando ao cancelamento das propriedades óticas não-lineares macroscópicas. Na estrutura 1-dimensional, representada em b), domina um arranjo polar *head-to-tail*, o que faz com que haja uma adição construtiva dos momentos dipolares [5].

Capítulo 3

Modelo fenomenológico para SSHG

Para averiguar se a ocorrência de segundo harmónico nas nanofibras poliméricas dopadas com cristais de pNA provém de um efeito de superfície, desenvolveu-se um modelo fenomenológico que descreve a propagação da luz ao longo da nanofibra.

Existem duas possibilidades para abordar o problema acima mencionado. Uma foi desenvolvida por Bloembergen et al. [19] e a outra por Brevet [16]. Contudo, a abordagem que parece mais simples de adaptar ao caso em estudo é o método descrito por Brevet [14, 16], que se baseia em Mizrahi et al. [44]. Este usa uma folha de polarização não-linear como a fonte de geração de segundo-harmónico de superfície e uma abordagem baseada em funções de Green para calcular os campos gerados [45], em termos dos vetores de polarização \hat{s} e \hat{p} . Esta metodologia, ao considerar uma geometria constituída por diferentes camadas, faz surgir naturalmente os coeficientes de Fresnel nos campos gerados entre as interfaces. O uso destes índices permite descrever as diversas reflexões e transmissões que ocorrem nas interfaces, facilitando a compreensão do fenómeno de SHG. Para além disso, ao usar os coeficientes de Fresnel são introduzidas as constantes óticas dieléctricas que caracterizam cada camada, nomeadamente a região de atividade não-linear.

O tratamento realizado por Brevet [16] é bastante completo, pois considera todas as contribuições responsáveis pela geração de 2^o harmónico, como as contribuições locais dipolares eléctricas (da fonte de polarização não-linear) e as não-locais quadripolares eléctricas (que surgem do *bulk* do cristal). O seu modelo baseia-se numa

geometria de 3 camadas, em que a camada interna é uma camada linear de espessura quase nula, que incorpora no seu interior uma folha de polarização não-linear. A geometria descrita no artigo é geral, podendo ser adaptada a sistemas específicos, desde que a espessura da fonte de polarização não-linear seja pelo menos uma ordem de grandeza mais pequena que o comprimento de onda de 2^o harmónico (no nosso caso é possível que haja diferença de duas ordens). Este formalismo permite calcular o tensor de suscetibilidade não-linear de superfície e, conseqüentemente, prever qual a intensidade de segundo harmónico na saída, como será mostrado de seguida.

3.1 Descrição do modelo

Baseado na metodologia desenvolvida por Brevet [16], foi criado o modelo apresentado na fig. 3.1. O feixe de luz inicia o seu percurso no ar, designado por meio 0 na fig. 3.1, e atravessa uma primeira camada de polímero (meio 1). Seguidamente, propaga-se através da camada que representa a superfície de pNA (meio m) e que, por este motivo, apresenta uma espessura quase nula. Na superfície do cristal a centro-simetria é quebrada e, por isso, esta camada contém no seu interior uma folha de polarização não-linear (a tracejado na fig. 3.1), que é responsável pela geração de 2^o harmónico de superfície (SSHG). Posteriormente, o feixe percorre a camada correspondente ao *bulk* do cristal de pNA (meio 2), passa a encontrar a sua outra superfície, seguindo-se o polímero e, por fim, o ar.

O referencial do laboratório é definido pelo eixo $\hat{\mathbf{x}}$, posicionado ao longo da interface, e pelo eixo $\hat{\mathbf{z}}$, que está contido na superfície normal às camadas, como é possível ver na fig. 3.1. O eixo $\hat{\mathbf{y}}$ é determinado de forma a $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$ ser um referencial ortonormado direto.

O feixe de luz incidente propaga-se com um ângulo θ_0^ω no meio 0, ilustrado na fig. 3.1, relativamente à normal à superfície. Pelas leis de refração, assim que o feixe entra num outro meio j, o feixe transmitido apresenta um ângulo θ_j^ω , relativo ao feixe com a frequência fundamental, e/ou um ângulo $\theta_j^{2\omega}$, caso seja gerado um feixe com a frequência de 2^o harmónico.

Cada camada é caracterizada pelas suas permitividades óticas relativas $\epsilon_{r,j}^\omega$ e $\epsilon_{r,j}^\Omega$, associadas à frequência fundamental ω e de 2^o harmónico $\Omega = 2\omega$, respetivamente.

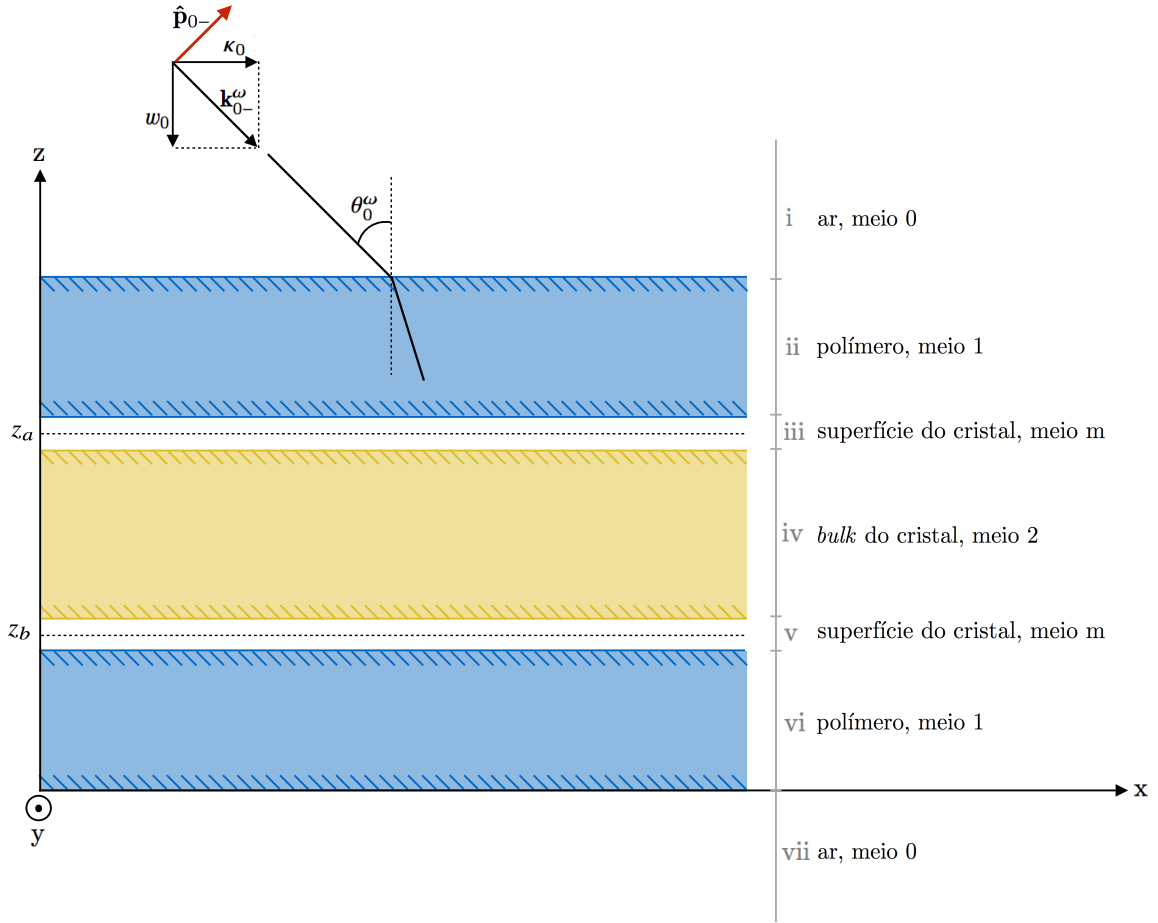


Figura 3.1: Representação esquemática do modelo fenomenológico de várias camadas. O ar é o meio correspondente à entrada e saída do feixe de luz; o cristal de pNA é limitado por duas superfícies não-lineares que, por sua vez, fazem fronteira com o polímero.

O índice j , que será seguidamente mais vezes usado, pode tomar os valores “0”, “1”, “m” e “2”, referentes aos diferentes meios em consideração: ar, PMMA, superfície de pNA e cristal de pNA, respetivamente.

Considera-se que a nanofibra possui apenas um cristal no seu interior. O motivo para tal simplificação, deve-se à complexidade deste processo considerando unicamente um só cristal dentro da matriz polimérica. É ainda de mencionar que, a par do que foi feito por Mizrahi et al. [44] e por Brevet [16], é apenas contabilizada a primeira reflexão, embora seja possível incluir reflexões múltiplas.

É possível ocorrer reflexão total interna, quando o meio no qual se encontra o feixe incidente possui um índice de refração n_l superior ao meio com o qual faz fronteira n_m . Isto quer dizer que se o ângulo de incidência for superior a um dado ângulo crítico θ_c , obtido através de $\theta_c = \arcsin(n_m/n_l)$, só existe reflexão e não transmissão

do feixe [46]. Assim, é possível a observação deste fenómeno entre o polímero (meio 1) e o ar (meio 0) ($\theta_c = 42.3^\circ$), entre a superfície do cristal (meio m) e o polímero (meio 1) ($\theta_c = 56.3^\circ$) e entre o *bulk* do cristal (meio 2) e a superfície do cristal (meio m) ($\theta_c = 78.2^\circ$). Este tipo de reflexão não é muito relevante no caso de incidência normal, pois $\theta = 0^\circ$ nos diferentes meios para o feixe fundamental. Para o feixe de segundo-harmónico, considera-se que este é coerente e, portanto, que tem a mesma direção que o feixe fundamental (como será mencionado novamente mais à frente). Para a situação em que é incidido um feixe com um ângulo diferente de 0° , este efeito pode ter importância. Contudo, a objetiva usada no sistema experimental não consegue coletar radiação que se propaga num ângulo, relativo ao eixo ótico, superior a 39.8° (a abertura numérica da objetiva é 0.64 e o meio de propagação do feixe é o ar) [47]. Este efeito não foi, por isso, aqui considerado.

Seguindo o modelo do artigo de Brevet [16], as camadas apresentam um comprimento infinito o que, naturalmente, não corresponde ao que acontece no interior da nanofibra. Tal não constitui um problema, pois o importante é a relação entre a dimensão do cristal e o comprimento de onda do feixe incidente.

É de notar que todas as expressões apresentadas seguidamente são escritas no Sistema Internacional de Unidades e em concordância com a convenção IUPAC para as quantidades eletromagnéticas. É, também, usado o formalismo desenvolvido por Brevet [16], exceto em duas situações. Uma tem a ver com a ordem dos índices de Fresnel. No presente trabalho opta-se por acrescentar sucessivamente estes índices à direita do vetor unitário $\hat{\mathbf{e}}_{0-}^\omega$, pois a leitura apresenta-se mais intuitiva (Brevet opta por acrescentar à esquerda, mas as duas formas de apresentação produzem os mesmos resultados finais). A outra situação tem a ver com a nomenclatura usada por Brevet, em certos casos. Esta pode ser aliviada ao usar-se a forma apresentada por Mizrahi et al. [44], que definem um conjunto de quantidades ($\omega, \kappa, w, \hat{\mathbf{p}}_\pm, \hat{\mathbf{s}}, \gamma, \delta, r, t$) para a frequência fundamental, que são substituídas pelas letras maiúsculas ($\Omega, K, W, \hat{\mathbf{P}}_\pm, \hat{\mathbf{S}}, \Gamma, \Delta, R, T$) para a geração de 2º harmónico. Desta forma, em vez de se usar a nomenclatura de Brevet para as expressões w_j^ω e W_j^Ω , por exemplo, simplifica-se um pouco a notação escrevendo w_j e W_j .

As interações óticas não-lineares são descritas em termos da polarização não-linear. Esta polarização pode ser expandida em termos de ordens diferentes (ver

eq. (2.2)). O termo de 2^a ordem, que corresponde à polarização não-linear de 2^a ordem da eq. (2.4), é responsável pelo SHG. Para o fenómeno de SSHG, que tem especial relevo nesta parte do trabalho, é necessária a polarização de 2^a ordem não-linear efetiva. Para obter uma expressão para esta há que considerar três contribuições:

- Contribuição local de origem dipolar elétrica, $\mathbf{P}_s^{(2)}(\mathbf{r}, t)$, que surge das superfícies de pNA;
- Duas contribuições não locais de origem quadrupolar elétrica (que não foram incluídas no problema).

Assim, a polarização dipolar elétrica $\mathbf{P}_s^{(2)}(\mathbf{r}, t)$ provém somente das duas superfícies que atuam como fontes de polarização não-linear e que se encontram nas posições z_a e z_b . Para distinguir as duas contribuições diferentes escreve-se $\mathbf{P}_{s_k}^{(2)}(\mathbf{r}, t)$, em que k pode ser igual a “a” ou igual a “b”, tratando-se da superfície não-linear em z_a ou z_b , respetivamente. Assume-se uma decomposição monocromática, pelo que apenas é considerada a componente que oscila com uma frequência 2ω :

$$\mathbf{P}_{s_k}^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}_{s_k}^{(2)}(2\omega) e^{2i\kappa \cdot \mathbf{R}} e^{-2i\omega t} \delta(z - z_k) \quad (3.1)$$

com

$$\mathbf{P}_{s_k}^{(2)}(2\omega) = \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi_s^{(2)}(2\omega; z = z_k) : E^\omega(z = z_k) E^\omega(z = z_k) \quad (3.2)$$

\mathbf{R} é um vetor posicionado no plano da interface $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}})$, $\delta(z - z_k)$ é a função delta de Dirac e z_k (com $k=a$ e $k=b$) refere-se às posições que as fontes de polarização não-linear podem tomar.

Chama-se a atenção que a polarização é definida, de uma forma geral, pela quantidade de momento dipolar por unidade de volume [48]. Contudo, neste caso, a fonte de polarização não-linear é uma superfície. Acentua-se, por isso, o carácter superficial da polarização ao colocar o índice s nesta. O mesmo é válido para o tensor de suscetibilidade elétrica de 2^a ordem, $\chi_s^{(2)}$.

Na eq. (3.2) é evidenciada a dependência em z do campo elétrico, o que mostra que são os campos da camada interna da interface que contribuem para a polarização não-linear de 2^a ordem, como seria esperado.

O campo elétrico e a polarização são definidos de acordo com a convenção que usa o fator $1/2$:

$$\begin{aligned}\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2}(\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + c.c.) \\ &= \frac{1}{2}(\mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t} + c.c.)\end{aligned}\tag{3.3}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2}(\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) + c.c.) \\ &= \frac{1}{2}(\mathbf{P}(\mathbf{r})e^{-i\omega t} + c.c.)\end{aligned}\tag{3.4}$$

Note-se que a convenção usada em eq. (2.4) possibilita usar diretamente as quantidades $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ e $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ nessa mesma equação, em vez de $\mathcal{E}(\mathbf{r}, t)$ e $\mathcal{P}(\mathbf{r}, t)$.

Supondo que o feixe de luz incidente se propaga com uma frequência ω e no sentido negativo do eixo $\hat{\mathbf{z}}$, como ilustrado na fig. 3.1, o campo elétrico pode escrever-se para pontos diferentes de $z = z_k$:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}) &= \mathbf{E}_+^\omega(\mathbf{r})\theta(z - z_k) + \mathbf{E}_-^\omega(\mathbf{r})\theta(z_k - z) \\ &= \mathbf{E}_+^\omega e^{i\mathbf{k}_+\cdot\mathbf{r}}\theta(z - z_k) + \mathbf{E}_-^\omega e^{i\mathbf{k}_-\cdot\mathbf{r}}\theta(z_k - z)\end{aligned}\tag{3.5}$$

em que $\theta(z - z_k)$ representa a função de Heaviside, que é definida como:

$$\theta(z) = \begin{cases} 0, & z < 0 \\ 1, & z > 0 \end{cases}\tag{3.6}$$

O sinal “ \pm ” especifica a direção de propagação da onda. O sinal “+” refere-se à onda que se propaga no sentido positivo do eixo $\hat{\mathbf{z}}$ e “-” no sentido contrário ao do eixo $\hat{\mathbf{z}}$ (ver fig.3.1). Neste caso, \mathbf{E}_+^ω corresponde à parte do campo refletida e \mathbf{E}_-^ω ao campo transmitido.

Para definir as componentes da onda de frequência ω , o campo elétrico pode ser escrito à custa de dois vetores perpendiculares entre si e que se encontram no plano perpendicular ao vetor de onda (ver fig. 3.2). O vetor unitário $\hat{\mathbf{p}}$ encontra-se no plano de incidência, enquanto que o vetor $\hat{\mathbf{s}}^1$ está fora deste. Define-se o campo elétrico da seguinte forma:

¹ Notar que este s especifica uma componente do campo elétrico incidente, pelo que é diferente do s que aparece em $\mathbf{P}_s^{(2)}(\mathbf{r}, t)$ e em $\chi_s^{(2)}$.

$$\mathbf{E}_{\pm}^{\omega} = E_{s\pm}^{\omega} \hat{\mathbf{s}} + E_{p\pm}^{\omega} \hat{\mathbf{p}}_{\pm} \quad (3.7)$$

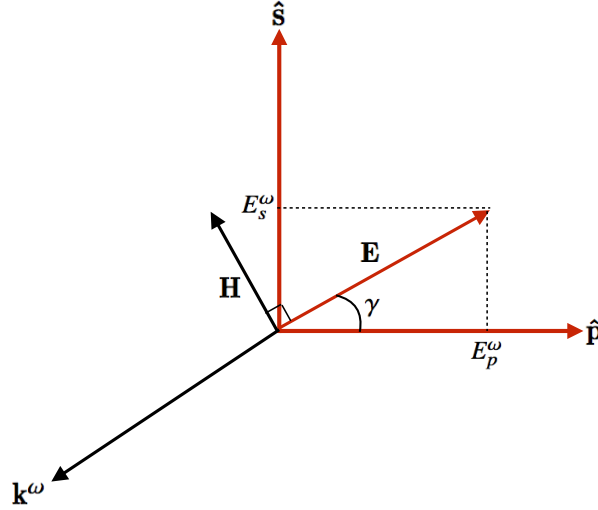


Figura 3.2: Representação esquemática do vetor de onda e campo eletromagnético que definem uma onda plana a propagar-se num dado meio.

Na eq. (3.5) aparece o vetor de onda (ver fig. 3.1) que, num determinado meio j , é dado por:

$$\mathbf{k}_{j\pm}^{\omega} = \kappa_j \hat{\mathbf{x}} \pm w_j \hat{\mathbf{z}} \quad (3.8)$$

Sabendo que o ângulo de incidência é o ângulo definido entre a direção do vetor de onda e a normal à superfície, as componentes de $\mathbf{k}_{j\pm}^{\omega}$ escrevem-se como:

$$\begin{aligned} \kappa_j &= \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_{j,r}^{\omega}} \sin \theta_j^{\omega} \\ w_j &= \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_{j,r}^{\omega}} \cos \theta_j^{\omega} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Tomando uma decomposição monocromática, como já referido previamente, a onda incidente comporta-se como uma onda plana de frequência fundamental ω . É possível construir um vetor unitário $\hat{\mathbf{e}}_{0-}^{\omega}$, que define a polarização do campo elétrico no ar proveniente da frequência ω , através das relações (ver fig. 3.2):

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{0-}^{\omega} &= \sin \gamma \\ \hat{\mathbf{p}}_{0-} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{0-}^{\omega} &= \cos \gamma e^{i\delta} \end{aligned} \quad (3.10)$$

em que γ é o ângulo de polarização da onda e δ é o ângulo de desfasamento entre as componentes E_s^ω e E_p^ω . Se $\delta = 0^\circ$ e $\gamma = 0^\circ$ a onda é linearmente polarizada, com uma polarização-p. Se $\delta = 0^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$, a onda também é linearmente polarizada e diz-se que tem uma polarização-s. Por outro lado, se $\delta = 90^\circ$ e $\gamma = 45^\circ$ a onda é circularmente polarizada, enquanto os restantes casos correspondem a uma onda eliticamente polarizada. No caso presente, para fazer a análise polarimétrica é variado o valor de γ entre 0° a 360° .

Através da geometria da fig. 3.1 é possível obter os seguintes vetores de polarização:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{s}} &= -\hat{\mathbf{y}} \\ \hat{\mathbf{p}}_\pm &= \mp \cos \theta^\omega \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta^\omega \hat{\mathbf{z}}\end{aligned}\tag{3.11}$$

A descrição da propagação da luz ao longo das diferentes camadas é feita através dos índices de Fresnel. A reflexão da onda fundamental com polarização-s e polarização-p, respetivamente, do meio i para o meio j é descrita pelos coeficientes:

$$\begin{aligned}r_{ij}^s &= \frac{w_i - w_j}{w_i + w_j} \\ r_{ij}^p &= \frac{w_i \epsilon_{r,j}^\omega - w_j \epsilon_{r,i}^\omega}{w_i \epsilon_{r,j}^\omega + w_j \epsilon_{r,i}^\omega}\end{aligned}\tag{3.12}$$

Para a transmissão escrevem-se, analogamente, os coeficientes de Fresnel:

$$\begin{aligned}t_{ij}^s &= \frac{2w_i}{w_i + w_j} \\ t_{ij}^p &= \frac{2w_i \sqrt{\epsilon_{r,i}^\omega \epsilon_{r,j}^\omega}}{w_i \epsilon_{r,j}^\omega + w_j \epsilon_{r,i}^\omega}\end{aligned}\tag{3.13}$$

O conjunto das equações (3.12) e (3.13) definem completamente as relações ao longo da camada entre dois meios homogéneos dielétricos. Havendo necessidade de esclarecimentos adicionais de como chegar às expressões (3.12) e (3.13), sugere-se a leitura do Capítulo 5, *Linear Optics* [14].

Para adaptar as quantidades até aqui apresentadas para a frequência de 2° harmónico, basta recordar a convenção já mencionada em que são usadas letras maiúsculas para a frequência 2ω .

As soluções das equações de Maxwell com uma superfície de polarização não-linear são dadas por:

$$E_{s-}^{\Omega} = E_{s+}^{\Omega} = \frac{1}{2}i\mu_0 \frac{\Omega^2}{W} \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{P}_s^{(2)} \quad (3.14)$$

$$E_{p\pm}^{\Omega} = \frac{1}{2}i\mu_0 \frac{\Omega^2}{W} \hat{\mathbf{P}}_{\pm} \cdot \mathbf{P}_s^{(2)} \quad (3.15)$$

Para acompanhar a dedução das expressões (3.14) e (3.15), aconselha-se a leitura do Capítulo 7, *Nonlinear Maxwell Equations* [14].

Note-se que E_{s+} e E_{s-} são iguais. Tal acontece porque $\hat{\mathbf{s}}$, ao ser um vetor que pertence ao plano normal ao plano de incidência e pertencendo ao eixo $\hat{\mathbf{y}}$, é independente da direção da onda, do meio e da frequência ($\hat{\mathbf{s}} = \hat{\mathbf{S}}$). São, por isso, omitidos índices neste vetor unitário.

As contribuições magnéticas não foram consideradas, por não terem influência no problema em questão. De facto, a suscetibilidade magnética nas frequências óticas é desprezável, de uma forma geral [30].

3.2 Cálculo de SSHG

Com a apreensão da fenomenologia expressa na secção anterior é possível passar ao cálculo da geração de 2º harmónico pelas superfícies do cristal. Para mais facilmente ser possível acompanhar os cálculos que percorrem o modelo esquematizado na fig. 3.1, associou-se a cada camada, correspondente a um dado meio, uma letra: i, ii, iii, iv, v, vi, vii.

i) O feixe incidente de frequência ω começa o seu caminho no ar, pelo que o seu campo fundamental é dado por:

$$\mathbf{E}_{0-}^{\omega}(\mathbf{r}, t) = \left(E_{0s-}^{\omega} \hat{\mathbf{s}} + E_{0p-}^{\omega} \hat{\mathbf{p}}_{0-} \right) e^{-i(\omega t - \kappa_0 x - w_0 z)} \quad (3.16)$$

Pode reescrever-se a eq. (3.16) ao colocar $|E_{0-}^{\omega}|$ em evidência, em que $|E_{0-}^{\omega}|^2 =$

$|E_{0s-}^\omega|^2 + |E_{0p-}^\omega|^2$. Tem-se então:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_{0-}^\omega(\mathbf{r}, t) &= \left(\frac{E_{0s-}^\omega}{|E_{0-}^\omega|} \hat{\mathbf{s}} + \frac{E_{0p-}^\omega}{|E_{0-}^\omega|} \hat{\mathbf{p}}_{0-} \right) |E_{0-}^\omega| e^{-i(\omega t - \kappa_0 x - w_0 z)} \\ &= \hat{\mathbf{e}}_{0-}^\omega |E_{0-}^\omega| e^{-i(\omega t - \kappa_0 x - w_0 z)}\end{aligned}\quad (3.17)$$

ii) Seguidamente, o feixe de luz atravessa o polímero (meio 1). O campo é obtido à custa da eq. (3.16) da seguinte forma:

$$\mathbf{E}_{1-}^\omega(\mathbf{r}, t) = \left(E_{0s-}^\omega t_{01}^s \hat{\mathbf{s}} + E_{0p-}^\omega t_{01}^p \hat{\mathbf{p}}_{1-} \right) e^{-i(\omega t - \kappa_1 x - w_1 z)} \quad (3.18)$$

Nota-se que não foi contabilizada a reflexão do polímero para o ar pois, ao propagar-se no sentido positivo do eixo $\hat{\mathbf{z}}$, esta contribuição é irrelevante nos passos seguintes.

Seguindo o mesmo raciocínio que na eq. (3.17) pode reescrever-se a eq. (3.18) como:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_{1-}^\omega(\mathbf{r}, t) &= \left(\frac{E_{0s-}^\omega}{|E_{0-}^\omega|} \hat{\mathbf{s}} + \frac{E_{0p-}^\omega}{|E_{0-}^\omega|} \hat{\mathbf{p}}_{0-} \right) |E_{0-}^\omega| \left(\hat{\mathbf{s}} t_{01}^s \hat{\mathbf{s}} + \hat{\mathbf{p}}_{0-} t_{01}^p \hat{\mathbf{p}}_{1-} \right) e^{-i(\omega t - \kappa_1 x - w_1 z)} \\ &= \hat{\mathbf{e}}_{0-}^\omega \left(\hat{\mathbf{s}} t_{01}^s \hat{\mathbf{s}} + \hat{\mathbf{p}}_{0-} t_{01}^p \hat{\mathbf{p}}_{1-} \right) |E_{0-}^\omega| e^{-i(\omega t - \kappa_1 x - w_1 z)}\end{aligned}\quad (3.19)$$

iii) Ao considerar a propagação do feixe através da superfície de pNA (meio m), constituída pela folha de polarização não-linear, há que ter em conta duas contribuições. Uma corresponde ao feixe fundamental que é transmitido a partir do polímero (meio 1), gerando o campo $\mathbf{E}_{m-}^\omega(\mathbf{r}, t)$, que é o campo mencionado na eq. (3.2) (com $z = z_a$). É por isso, necessário contabilizar todas as contribuições, nomeadamente as reflexões que surgem na interface entre a superfície (meio m) e o

bulk do cristal (meio 2):

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_{m-}^{\omega}(\mathbf{r}, t) &= \hat{\mathbf{e}}_{0-}^{\omega} \left(\hat{\mathbf{s}} t_{01}^s t_{1m}^s (1 + r_{m2}^s) \hat{\mathbf{s}} + \hat{\mathbf{p}}_{0-} t_{01}^p t_{1m}^p (\hat{\mathbf{p}}_{m-} + r_{m2}^p \hat{\mathbf{p}}_{m+}) \right) \left| E_{0-}^{\omega} \right| e^{-i(\omega t - \kappa_m x - w_m z)} \\ &= \mathbf{e}_a^{\omega} \left| E_{0-}^{\omega} \right| e^{-i(\omega t - \kappa_m x - w_m z)}\end{aligned}\quad (3.20)$$

em que o vetor \mathbf{e}_a^{ω} foi definido como:

$$\mathbf{e}_a^{\omega} = \hat{\mathbf{e}}_{0-}^{\omega} \left(\hat{\mathbf{s}} t_{01}^s t_{1m}^s (1 + r_{m2}^s) \hat{\mathbf{s}} + \hat{\mathbf{p}}_{0-} t_{01}^p t_{1m}^p (\hat{\mathbf{p}}_{m-} + r_{m2}^p \hat{\mathbf{p}}_{m+}) \right) \quad (3.21)$$

A outra contribuição refere-se ao campo que é criado na folha de polarização não-linear, de frequência Ω . Esta é dada pela soma da onda que se propaga para baixo, no sentido “-” e da onda que é inicialmente gerada para cima e que toma o sentido “-”, ao ser refletida na interface entre a superfície do cristal (meio m) e o polímero (meio 1). O campo de 2^{o} harmónico toma, por isso, a forma:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_{m-}^{\Omega}(\mathbf{r}, t) &= \left(E_{ms-} \hat{\mathbf{S}} + E_{mp-} \hat{\mathbf{P}}_{m-} + E_{ms+} R_{m1}^s \hat{\mathbf{S}} + E_{mp+} R_{m1}^p \hat{\mathbf{P}}_{m+} \right) e^{-i(\Omega t - K_m x - W_m z)} \\ &= \frac{1}{2} i \mu_0 \frac{\Omega^2}{W_m^{\Omega}} \mathbf{P}_{s_a}^{(2)} \cdot \left(\hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{m-} \hat{\mathbf{P}}_{m-} + \hat{\mathbf{S}} R_{m1}^s \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{m+} R_{m1}^p \hat{\mathbf{P}}_{m-} \right) e^{-i(\Omega t - K_m x - W_m z)}\end{aligned}\quad (3.22)$$

iv) Em seguida, ocorre a transmissão da superfície (meio m) para o *bulk* do cristal (meio 2) do campo fundamental

$$\mathbf{E}_{2-}^{\omega}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{e}}_{0-}^{\omega} \left(\hat{\mathbf{s}} t_{01}^s t_{1m}^s t_{m2}^s \hat{\mathbf{s}} + \hat{\mathbf{p}}_{0-} t_{01}^p t_{1m}^p t_{m2}^p \hat{\mathbf{p}}_{2-} \right) \left| E_{0-}^{\omega} \right| e^{-i(\omega t - \kappa_2 x - w_2 z)} \quad (3.23)$$

e do campo de 2^{o} harmónico

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_{2-}^{\Omega}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2} i \mu_0 \frac{\Omega^2}{W_2^{\Omega}} \mathbf{P}_{s_a}^{(2)} \cdot \left(\hat{\mathbf{S}} T_{m2}^s \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{m-} T_{m2}^p \hat{\mathbf{P}}_{2-} \right. \\ &\quad \left. + \hat{\mathbf{S}} R_{m1}^s T_{m2}^s \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{m+} R_{m1}^p T_{m2}^p \hat{\mathbf{P}}_{2-} \right) e^{-i(\Omega t - K_2 x - W_2 z)}\end{aligned}\quad (3.24)$$

v) Após percorrer o *bulk* (meio 2), o feixe encontra a outra superfície do cristal (meio m) em $z = z_b$. Pelos mesmos motivos mencionados em iii), deve-se incluir o feixe refletido entre a interface da superfície do cristal (meio m) e do polímero (meio 1). O campo fundamental toma, por isso, a forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}'_{m-}(\mathbf{r}, t) &= \hat{\mathbf{e}}_{0-}^{\omega} \left(\hat{\mathbf{s}} t_{01}^s t_{1m}^s t_{m2}^s t_{2m}^s (1 + r_{m1}^s) \hat{\mathbf{s}} \right. \\ &\quad \left. + \hat{\mathbf{p}}_{0-} t_{01}^p t_{1m}^p t_{m2}^p t_{2m}^p (\hat{\mathbf{p}}_{m-} + r_{m1}^p \hat{\mathbf{p}}_{m+}) \right) |E_{0-}^{\omega}| e^{-i(\omega t - \kappa_m x - w_m z)} \\ &= \mathbf{e}_b^{\omega} |E_{0-}^{\omega}| e^{-i(\omega t - \kappa_m x - w_m z)} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Definiu-se o vetor \mathbf{e}_b^{ω} como:

$$\mathbf{e}_b^{\omega} = \hat{\mathbf{e}}_{0-}^{\omega} \left(\hat{\mathbf{s}} t_{01}^s t_{1m}^s t_{m2}^s t_{2m}^s (1 + r_{m1}^s) \hat{\mathbf{s}} + \hat{\mathbf{p}}_{0-} t_{01}^p t_{1m}^p t_{m2}^p t_{2m}^p (\hat{\mathbf{p}}_{m-} + r_{m1}^p \hat{\mathbf{p}}_{m+}) \right) \quad (3.26)$$

O campo total de 2º harmónico nesta camada é dado por:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}'_{m-}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2} i \mu_0 \frac{\Omega^2}{W_m} \left[\mathbf{P}_{s_a}^{(2)} \cdot \left(\hat{\mathbf{S}} T_{m2}^s T_{2m}^s \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{m-} T_{m2}^p T_{2m}^p \hat{\mathbf{P}}_{m-} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \hat{\mathbf{S}} R_{m1}^s T_{m2}^s T_{2m}^s \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{m+} R_{m1}^p T_{m2}^p T_{2m}^p \hat{\mathbf{P}}_{m-} \right) \right. \\ &\quad \left. + \mathbf{P}_{s_b}^{(2)} \cdot \left(\hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{m-} \hat{\mathbf{P}}_{m-} + \hat{\mathbf{S}} R_{m2}^s \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{m+} R_{m2}^p \hat{\mathbf{P}}_{m-} \right) \right] e^{-i(\Omega t - K_m x - W_m z)} \end{aligned} \quad (3.27)$$

Nota-se que existem duas contribuições distintas na eq. (3.27). Os primeiros quatro termos são relativos ao feixe de frequência Ω , criado na primeira superfície de cristal (com polarização \mathbf{P}_{s_a}), que é transmitido do *bulk* (meio 2) para a última superfície do cristal (meio m). Convém mencionar que este feixe de 2º harmónico ao encontrar a superfície de polarização não-linear origina um outro feixe de harmónico superior, que não é aqui considerado por não ser relevante para o caso em estudo. Os restantes quatro termos devem-se ao feixe fundamental que advém da camada anterior (meio 2) e que, ao encontrar a folha de polarização não-linear com \mathbf{P}_{s_b} em $z=z_b$, origina um novo campo de frequência Ω .

vi) Atravessando a segunda superfície do cristal (meio m) para o polímero (meio

1), tem-se o campo correspondente ao feixe de frequência ω

$$\mathbf{E}'_{1-}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{e}}_{0-}^{\omega} \left(\hat{\mathbf{S}} t_{01}^s t_{1m}^s t_{m2}^s t_{2m}^s t_{m1}^s \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{0-} t_{01}^p t_{1m}^p t_{m2}^p t_{2m}^p t_{m1}^p \hat{\mathbf{P}}_{1-} \right) \left| E_{0-}^{\omega} \right| e^{-i(\omega t - \kappa_1 x - w_1 z)} \quad (3.28)$$

e o campo de 2^o harmónico

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{1-}^{\Omega}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} i \mu_0 \frac{\Omega^2}{W_1^{\Omega}} & \left[\mathbf{P}_{s_a}^{(2)} \cdot \left(\hat{\mathbf{S}} T_{m2}^s T_{2m}^s T_{m1}^s \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{m-} T_{m2}^p T_{2m}^p T_{m1}^p \hat{\mathbf{P}}_{1-} \right. \right. \\ & + \hat{\mathbf{S}} R_{m1}^s T_{m2}^s T_{2m}^s T_{m1}^s \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{m+} R_{m1}^p T_{m2}^p T_{2m}^p T_{m1}^p \hat{\mathbf{P}}_{1-} \left. \right) \\ & + \mathbf{P}_{s_b}^{(2)} \cdot \left(\hat{\mathbf{S}} T_{m1}^s \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{m-} T_{m1}^p \hat{\mathbf{P}}_{1-} \right. \\ & \left. \left. + \hat{\mathbf{S}} R_{m2}^s T_{m1}^s \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{m+} R_{m2}^p T_{m1}^p \hat{\mathbf{P}}_{1-} \right) \right] e^{-i(\Omega t - K_1 x - W_1 z)} \end{aligned} \quad (3.29)$$

vii) Finalmente, é possível calcular o campo de frequência 2ω à saída da fibra. Como há transmissão do campo de 2^o harmónico do polímero (meio 1) até ao ar (meio 0), é possível escrever à custa da eq. (3.29):

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{0-}^{\Omega}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} i \mu_0 \frac{\Omega^2}{W_0^{\Omega}} & \left[\mathbf{P}_{s_a}^{(2)} \cdot \left(\hat{\mathbf{S}} T_{m2}^s T_{2m}^s T_{m1}^s T_{10}^s \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{m-} T_{m2}^p T_{2m}^p T_{m1}^p T_{10}^p \hat{\mathbf{P}}_{0-} \right. \right. \\ & + \hat{\mathbf{S}} R_{m1}^s T_{m2}^s T_{2m}^s T_{m1}^s T_{10}^s \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{m+} R_{m1}^p T_{m2}^p T_{2m}^p T_{m1}^p T_{10}^p \hat{\mathbf{P}}_{0-} \left. \right) \\ & + \mathbf{P}_{s_b}^{(2)} \cdot \left(\hat{\mathbf{S}} T_{m1}^s T_{10}^s \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{m-} T_{m1}^p T_{10}^p \hat{\mathbf{P}}_{0-} \right. \\ & \left. \left. + \hat{\mathbf{S}} R_{m2}^s T_{m1}^s T_{10}^s \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{m+} R_{m2}^p T_{m1}^p T_{10}^p \hat{\mathbf{P}}_{0-} \right) \right] e^{-i(\Omega t - K_0 x - W_0 z)} \\ = \frac{1}{2} i \mu_0 \frac{\Omega^2}{W_0^{\Omega}} & \left(\mathbf{P}_{s_a}^{(2)} \cdot \mathbf{H}_{T_a} + \mathbf{P}_{s_b}^{(2)} \cdot \mathbf{H}_{T_b} \right) e^{-i(\Omega t - K_0 x - W_0 z)} \end{aligned} \quad (3.30)$$

Na eq. (3.30) foram definidos os tensores de 2^a ordem \mathbf{H}_{T_a} e \mathbf{H}_{T_b} da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{T_a} = & \hat{\mathbf{S}} T_{m2}^s T_{2m}^s T_{m1}^s T_{10}^s \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{m-} T_{m2}^p T_{2m}^p T_{m1}^p T_{10}^p \hat{\mathbf{P}}_{0-} \\ & + \hat{\mathbf{S}} R_{m1}^s T_{m2}^s T_{2m}^s T_{m1}^s T_{10}^s \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{m+} R_{m1}^p T_{m2}^p T_{2m}^p T_{m1}^p T_{10}^p \hat{\mathbf{P}}_{0-} \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$\mathbf{H}_{T_b} = \hat{\mathbf{S}} T_{m1}^s T_{10}^s \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{m-} T_{m1}^p T_{10}^p \hat{\mathbf{P}}_{0-} + \hat{\mathbf{S}} R_{m2}^s T_{m1}^s T_{10}^s \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{P}}_{m+} R_{m2}^p T_{m1}^p T_{10}^p \hat{\mathbf{P}}_{0-} \quad (3.32)$$

Supondo que a polarização do campo elétrico de 2^o harmônico é definida pelo vetor unitário $\hat{\mathbf{e}}_{0-}^\Omega$, a amplitude do campo é dada por:

$$\begin{aligned} E_{0-}^\Omega(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2} i \mu_0 \frac{\Omega^2}{W_0^\Omega} \left(\mathbf{P}_{s_a}^{(2)} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{0-}^\Omega \cdot \mathbf{H}_{T_a} + \mathbf{P}_{s_b}^{(2)} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{0-}^\Omega \cdot \mathbf{H}_{T_b} \right) \\ &= \frac{1}{2} i \mu_0 \frac{\Omega^2}{W_0^\Omega} \left(\mathbf{e}_{0-a}^\Omega \cdot \mathbf{P}_{s_a}^{(2)} + \mathbf{e}_{0-b}^\Omega \cdot \mathbf{P}_{s_b}^{(2)} \right) \end{aligned} \quad (3.33)$$

em que $\mathbf{e}_{0-a}^\Omega = \hat{\mathbf{e}}_{0-}^\Omega \cdot \mathbf{H}_{T_a}$ e $\mathbf{e}_{0-b}^\Omega = \hat{\mathbf{e}}_{0-}^\Omega \cdot \mathbf{H}_{T_b}$.

Tendo já calculado o campo à saída da fibra, para uma frequência Ω , pode-se passar ao cálculo da intensidade de SSHG. Recorre-se, para isso, à expressão usual para a intensidade

$$I = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \text{Re}(\sqrt{\epsilon_r} E \cdot E^*) \quad (3.34)$$

cujo campo elétrico, adaptando ao caso presente, é dado pela eq. (3.30).

Para calcular as polarizações superficiais em 3.30, recorre-se à eq. (3.2). Para calcular $\mathbf{P}_{s_a}^{(2)}$, convém relembrar que o campo $E^\omega(z = z_a)$ deve ser substituído pelo campo da eq.(3.20). No cálculo de $\mathbf{P}_{s_b}^{(2)}$, é o campo da eq. (3.25) que se deve considerar.

As polarizações superficiais $\mathbf{P}_{s_a}^{(2)}$ e $\mathbf{P}_{s_b}^{(2)}$ passam, então, a ser dadas, respetivamente, por:

$$\mathbf{P}_{s_a}^{(2)} = \frac{1}{2} \epsilon_0 (E_{0-}^\omega)^2 \chi_s^{(2)} : \mathbf{e}_a^\omega \mathbf{e}_a^\omega \quad (3.35)$$

e

$$\mathbf{P}_{s_b}^{(2)} = \frac{1}{2} \epsilon_0 (E_{0-}^\omega)^2 \chi_s^{(2)} : \mathbf{e}_b^\omega \mathbf{e}_b^\omega \quad (3.36)$$

Fazendo as respetivas substituições na eq. (3.34), a expressão final para a inten-

side de SSHG pode escrever-se:

$$I_0^\Omega = \frac{\omega^2}{2\varepsilon_0 c^3} \frac{\left| \mathbf{e}_{0-a}^\Omega \cdot \chi_s^{(2)} : \mathbf{e}_a^\omega \mathbf{e}_a^\omega + \mathbf{e}_{0-b}^\Omega \cdot \chi_s^{(2)} : \mathbf{e}_b^\omega \mathbf{e}_b^\omega \right|^2 (I_0^\omega)^2}{\left| \sqrt{\varepsilon_{m,r}} \cos \theta_m^\Omega \right|^2} \quad (3.37)$$

Parte II

Estudo Experimental

Capítulo 4

Electrospinning e materiais utilizados

Como mencionado no Capítulo 1, para estudar a geração de segundo-harmónico em nanofibras poliméricas dopadas com cristais orgânicos, o primeiro passo é produzir este tipo de fibras. Este capítulo procura descrever como estas foram produzidas. Percorre-se, por isso, o método escolhido para a produção das nanofibras que foi o *electrospinning*. Esta técnica usa soluções (cuja preparação será descrita no final deste capítulo) que, consoante o tipo de materiais incorporados, apresentam diferentes comportamentos ao nível de SHG, por exemplo. Torna-se, por isso, necessário compreender os polímeros e os cristais orgânicos usados e de que forma estes se relacionam com o SHG.

4.1 *Electrospinning*

4.1.1 Introdução

O *electrospinning* é uma técnica que consiste no fabrico de fibras com diâmetros que podem ir de 2 nm a alguns micrómetros. Pelo seu fácil uso, por ser barato, pela sua versatilidade e pelas diversas aplicações que possibilita, torna-se um processo bastante atrativo atualmente [49, 50]. É de mencionar que algumas aplicações passam por desenvolver dispositivos ao nível da biomédica (como a distribuição de medicamentos, cura de feridas e cosmética como alguns exemplos), da energia e

eletrônica (como transístores, baterias de lítio, células solares, apenas para nomear alguns), entre muitos outros. É possível encontrar inúmeras aplicações, devidamente detalhadas em Fang et al. [51] e em Lu et al. [52], por exemplo.

A montagem básica consiste no esquema apresentado na fig. 4.1. Os componentes essenciais são: o *spinneret*, que é a agulha metálica ajustada à seringa, uma fonte de potência de alta voltagem e um coletor condutor com ligação à terra [49, 53].

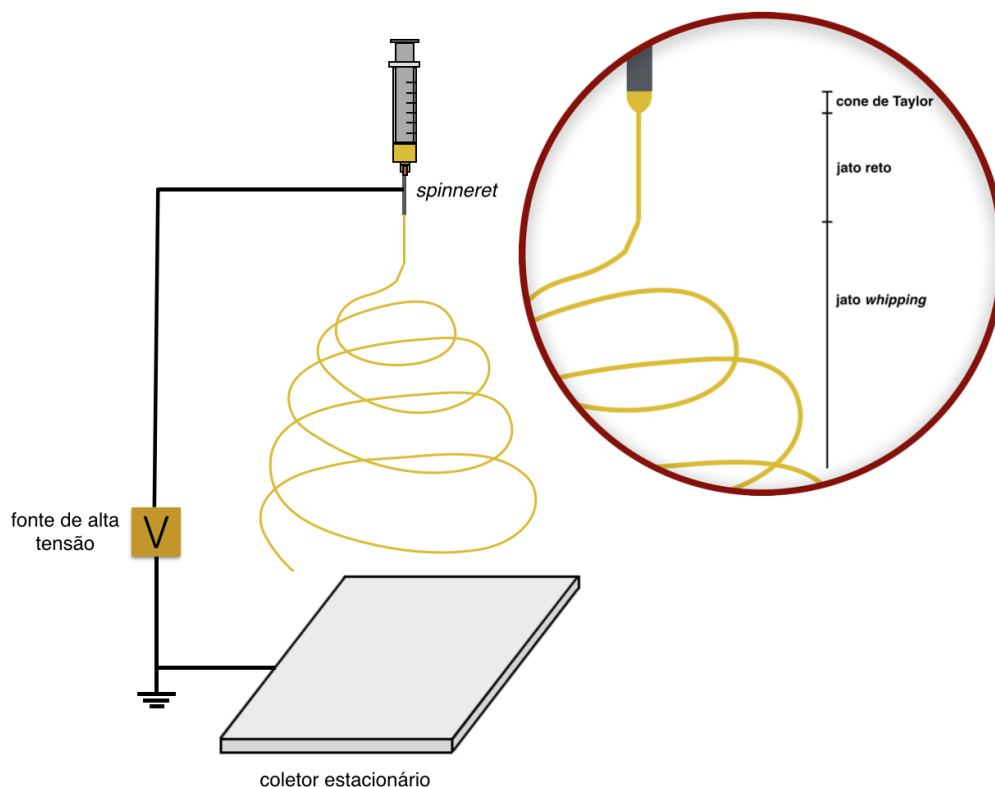


Figura 4.1: Esquema de uma montagem básica de *electrospinning* (baseado em [54, 55]).

Antes de se iniciar o *electrospinning*, é necessário preparar uma solução. Tipicamente são usadas soluções de polímeros, mas também é possível obter fibras a partir de soluções de materiais cerâmicos e compósitos [56, 57]. Como no presente trabalho foram usadas apenas soluções de polímeros, a discussão seguinte cingir-se-á a estas. Para a sua preparação, dissolve-se um determinado polímero num dado solvente. Seguidamente, a solução é inserida na seringa, mantendo-se no interior desta por ação das forças de tensão superficiais. Assim que é aplicado o campo elétrico, através da fonte de alta voltagem, a superfície do fluido passa a ficar eletrostaticamente carregada com uma dada polaridade. O uso de uma bomba na seringa, permite que

a solução polimérica vá ao encontro da ponta do *spinneret* a uma taxa constante. Quando o campo elétrico aumenta, atingindo um valor tal que as forças eletrostáticas ultrapassam as tensões superficiais, forma-se o chamado “cone de Taylor” na ponta da agulha. Assim que o campo atinge um valor crítico na ponta do cone de Taylor ocorre a libertação de um “jato reto”. Depois de este percorrer uma dada distância em linha reta, o jato torna-se instável relativamente à sua propagação, dando origem a um longo filamento a que se chama “jato *whipping*”. Este jato, previamente carregado, vai ao encontro do coletor que possui polaridade oposta, com uma determinada aceleração. É neste trajeto, que o solvente vai evaporando, dando origem às fibras de polímero que serão depositadas no coletor [49, 53, 54, 58, 59]. Para um aprofundar sobre os fenómenos físicos subjacentes ao processo de formação da nanofibra, recomenda-se fortemente a leitura do Capítulo 5 de Yu [60].

O *electrospinning* pode ser controlado por vários parâmetros, ao nível da solução (peso molecular, viscosidade, condutividade), do processo (potencial elétrico, taxa de deposição, distância entre a ponta da agulha e o coletor, movimento do coletor, tipo de agulha) e do ambiente (temperatura, humidade, velocidade do ar da câmara). Estes afetam a morfologia das fibras e o seu diâmetro, pelo que são um bom meio para dominar, dentro do possível, as fibras resultantes. Vários trabalhos [56, 61, 49, 59, 54] têm explicado a influência da variação dos parâmetros mencionados na morfologia das fibras e respetivo diâmetro.

4.1.2 Montagem experimental

O esquema da montagem que foi usado é apresentado na fig. 4.2. A fonte de alta tensão (Spellmann CZE2000) mantém o seu ânodo ligado ao *spinneret*, como na fig. 4.1, mas o cátodo está agora conectado a um coletor que é um cilindro de varas rotativo. A fonte de tensão que está ligada ao cilindro (Aim TTI EL302P Programmable PSU 30V 2A) serve para este adquirir um movimento rotativo, que pode ser mais ou menos rápido consoante a diferença de potencial ou intensidade escolhidas.

A tensão utilizada foi entre 16 a 18 kV. A distância entre a ponta da agulha e o coletor foi 14.5 cm. A bomba da seringa permitiu controlar a taxa de deposição para valores entre 0.05 ml/h a 0.75 ml/h. As fibras foram recolhidas no cilindro,

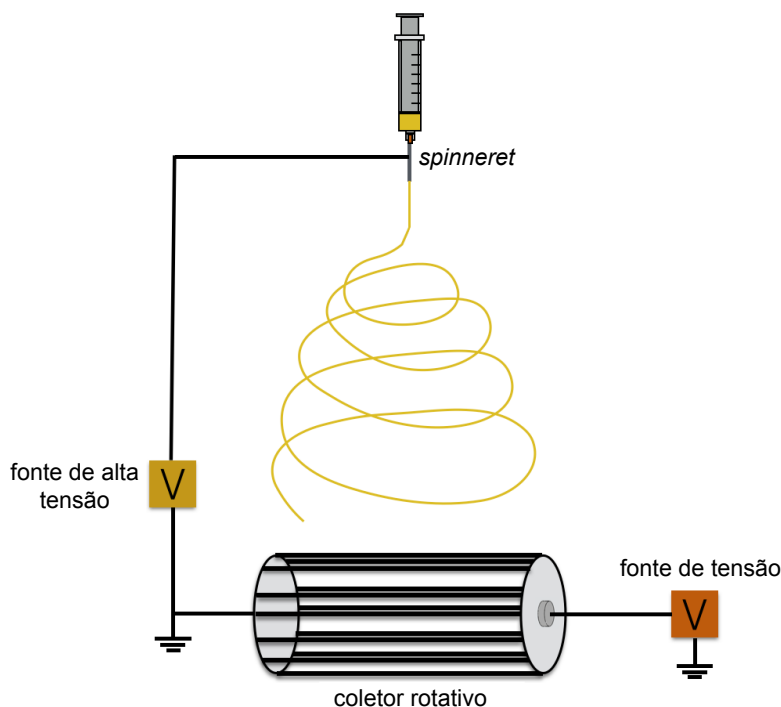


Figura 4.2: Esquema da montagem de *electrospinning* utilizado (baseado em [59]).

ora com papel de alumínio ora sem ele [62]. Um pequeno *slide* de vidro foi também usado para a recolha de fibras para a medição de SHG.

4.2 Materiais

Neste ponto serão explorados os materiais utilizados para o fabrico das fibras por *electrospinning*. Os solventes usados não serão aqui mencionados pois, quando o *electrospinning* permite a formação de nanofibras, estes terão sido completamente evaporados, não tendo qualquer influência no fenómeno ótico que se pretende estudar.

4.2.1 Polímero

O poli(metil metacrilato) ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)_n$), mais comumente conhecido pela sua sigla PMMA, é um polímero termoplástico transparente. É solúvel em bastantes solventes orgânicos, como acetona, clorofórmio, DMF [63, 64]. É um material que permite uma boa transmissão no visível e em comprimentos de onda no infravermelho próximo. Se radiação laser for incidida na PMMA, esta absorve comprimentos de onda correspondentes ao ultravioleta e infravermelho [65].

4.2.2 Cristais orgânicos: pNA, 3NA e MNA

Pretende-se avaliar o comportamento do SHG de outros cristais que pertençam à mesma família da pNA, embora com um *bulk* não centro-simétrico, quando incorporados em nanofibras obtidas por *electrospinning*. Desta forma, é possível comparar a intensidade de SHG da pNA com materiais frequentemente utilizados com o propósito de gerarem 2^o harmônico.

Fez-se uso de três compostos orgânicos: para-nitroanilina ou 4-nitroanilina (pNA), meta-nitroanilina ou 3-nitroanilina (3NA) e 2-metil-4-nitroanilina (MNA). Estas moléculas têm em comum serem um derivado do benzeno. Para além disso, a pNA e a 3NA partilham a mesma fórmula química ($C_6H_6N_2O_2$), pelo que o que as diferencia é a posição do grupo nitro (NO_2), o que é possível verificar pela fig. 4.3. A MNA ($C_7H_8N_2O_2$) é idêntica à pNA, com a particularidade de possuir um grupo metil (CH_3) na posição 2 [66, 67, 68].

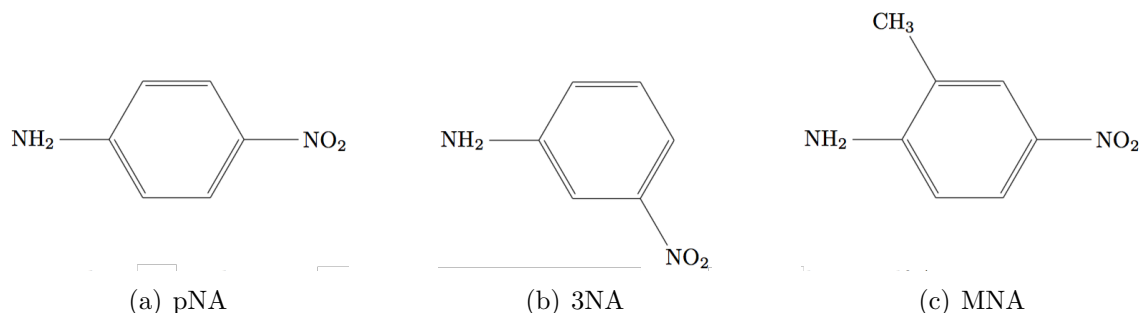


Figura 4.3: Estrutura química da (a) pNA, (b) 3NA e (c) MNA. É possível verificar que a pNA apresenta o grupo nitro (NO_2) na posição 4, enquanto que este grupo se encontra na posição 3 na 3NA.

Estes cristais orgânicos são nitroanilinas, e têm em comum serem um tipo de sistema orgânico que se denomina de *push-pull*. Este sistema é caracterizado por possuir um grupo dador de eletrões, que neste caso é o grupo amino NH_2 , e um grupo aceitador de eletrões, que no caso presente é o grupo nitro NO_2 . Estes grupos encontram-se unidos por um sistema conjugado com uma ligação- π , que possuem uma densidade eletrónica bastante móvel, comparativamente com as ligações σ e, por isso, facilitam a transferência de carga elétrica. A interação dador-aceitador dá-se através de uma transferência de carga intramolecular, em que o grupo aceitador empurra (*push*) as cargas e o dador as puxa (*pull*), permitindo a formação de uma

nova orbital molecular de baixa energia. Ao excitar os eletrões desta nova orbital por aplicação de luz visível, as transições eletrónicas da banda alta de valência para a banda baixa de condução do sistema- π podem dar origem a uma redistribuição de densidade de carga, gerando uma polarização. Consequentemente, as moléculas *push-pull* adquirem uma dada cor, sendo por isso denominadas cromóforos¹. A extensão da redistribuição da densidade de carga é medida pelo momento dipolar. A facilidade desta redistribuição em resposta a um campo elétrico externo aplicado é medida pela hiperpolarizabilidade, que é a medida da atividade ótica não-linear de 2^a ordem de sistemas moleculares [7, 14, 71, 72, 73, 74, 75, 76].

Quando moléculas orgânicas interagem com luz muito intensa é induzido um momento dipolar que resulta numa elevada hiperpolarizabilidade, se a molécula é não centro-simétrica. Se a molécula possui centrossimetria não é possível a existência de uma resposta não-linear, o que resulta numa hiperpolarizabilidade nula [72, 77].

Realça-se a distinção entre a não-centrossimetria da molécula que induz uma forte hiperpolarizabilidade e a estrutura cristalina não centro-simétrica que permite a geração de um sinal de segundo harmónico macroscópico, proveniente do *bulk* numa aproximação dipolar elétrica.

Resumidamente, para a existência de respostas não-lineares de segunda ordem em materiais orgânicos, destacam-se a importância da estrutura cristalina não centro-simétrica, um sistema de eletrões- π fortemente deslocalizado e uma transferência de carga intramolecular estimulada pela presença de um grupo dador e aceitador de eletrões [4].

A pNA ao ser não centro-simétrica ao nível molecular possui cromóforos com uma elevada resposta ótica não-linear, apresentando por isso uma hiperpolarizabilidade considerável. Contudo, as interações dipólo-dipólo dominam no cristal, resultando num emparelhamento com um alinhamento anti-paralelo lado-a-lado, levando ao cancelamento das propriedades óticas não-lineares macroscópicas. Isto é, a pNA cristaliza numa estrutura centro-simétrica em que as respostas individuais moleculares de segundo harmónico interferem destrutivamente. Desta forma, o tensor de suscetibilidade elétrica no *bulk* é nulo, não sendo possível a observação de SHG,

¹ Cromóforo é uma parte da molécula (pode ser um átomo ou um grupo destes) que, ao absorver luz a uma dada frequência, produz uma transição eletrónica aproximadamente localizada [69, 70]

numa aproximação dipolar elétrica [5, 77]. A pNA é, por isso, um exemplo típico de geração de segundo-harmónico em superfícies (SSHG), pois pela hiperpolarizabilidade elevada que apresenta, deverá contribuir para uma susceptibilidade elétrica superficial elevada e consequente atividade de SHG [14].

Como já foi mencionado, as moléculas de 3NA e pNA são isoméricas. Contudo, o facto de o grupo dador ocupar a posição-meta no anel de benzeno da 3NA, faz com que esta tenha um momento dipolar menor e uma menor hiperpolarizabilidade molecular [3, 66]. No entanto, a 3NA cristaliza num grupo espacial não centro-simétrico, pelo que possibilita uma resposta ótica não-linear macroscópica elevada, sendo uma boa candidata para gerador de segundo harmónico [78, 79, 80, 81].

Uma forma de destruir a centro-simetria do cristal de pNA é possível com a introdução do grupo metil na posição 2, dando origem à MNA [41, 82, 83, 84]. Desta forma, é possível detetar atividade de SHG proveniente do *bulk*. A vantagem deste composto é que ao ter a mesma estrutura eletrónica- π , apresenta uma resposta ótica não-linear molecular semelhante à pNA [85]. Possuindo um valor de hiperpolarizabilidade bastante elevado este cristal é a opção, entre as nomeadas, que permite gerar o maior sinal de segundo harmónico.

4.3 Preparação das soluções

Para obter nanofibras poliméricas dopadas com cristais orgânicos por *electrospinning*, é preciso ter-se uma solução polimérica transparente que será inserida na seringa, como já foi referido. Para isso é necessário preparar duas soluções separadamente, que posteriormente serão misturadas. O método de preparação seguido baseia-se no que é exposto por Isakov et al. [7]. Para a solução de polímero, junta-se 2ml de tolueno seco (da Riedel-de Haën) num frasco, que deve conter uma barra magnética. Seguidamente, coloca-se o frasco num agitador magnético com aquecimento, ajustando as rotações por minuto (entre 700 a 750 rpm) e a temperatura do agitador magnético (para cerca de 60° C). Vai-se adicionando pequenas quantidades de 0.6g de polímero, para que a agitação que ocorre por meio da barra magnética leve à dissolução eficaz do polímero no solvente.

A solução seguinte consiste em dissolver 0.3g de pNA (ou 3NA ou MNA) em

pó a 1 ml de DMF (da Sigma-Aldrich), sem ser necessário o uso de um agitador magnético. Finalmente, deve-se juntar a segunda solução à primeira, para obter uma solução de polímero com pNA (ou 3NA ou MNA) completamente dissolvida na solução - é esta solução que será usada no *electrospinning*.

Como já foi referido, o polímero usado foi o PMMA. Para analisar se o peso molecular deste tem influência no sinal de SHG, usou-se PMMA da Alfa Aesar (de peso molecular médio $M_w = 120,000$) a que se designou de PMMA A e PMMA da Janssen Chimica, denominado por PMMA B (de peso molecular médio $M_w = 93,300$). Os cristais orgânicos usados foram a pNA (da Sigma Chemical Co.), a 3NA (da Sigma-Aldrich) e a MNA (da Lancaster Synthesis Ltd). Todos os materiais foram usados como recebidos, sem purificação adicional.

É importante que a solução apresente uma certa viscosidade para que as fibras se formem. Caso contrário, não é possível a obtenção destas. Se a viscosidade for demasiado elevada verifica-se que a cânula da seringa fica entupida e se for demasiado baixa a solução escorre através da ponta da agulha, sendo necessário proceder-se a um ajuste da concentração da solução. É, por isso, necessário esperar alguns dias ou semanas para que as soluções adquiram uma dada viscosidade que permita a formação de fibras. A duração de tempo incerta que foi mencionada, deve-se ao facto de a temperatura e a humidade do laboratório no qual as soluções se encontram e se faz *electrospinning* não serem controladas.

Capítulo 5

Técnicas de caracterização das nanofibras

Após o fabrico das fibras por *electrospinning*, é necessário proceder à sua caracterização. Recorreu-se à difração de raios-X para analisar a cristalinidade destas, à microscopia eletrónica de varrimento para avaliar a sua morfologia e à polarimetria de SHG, para medir a resposta de segundo-harmónico. Estas técnicas são explicadas sucintamente em seguida.

5.1 Difração de Raios-X

A Difração de Raios-X (DRX) é uma técnica que permite extrair informações acerca da estrutura do material. Num difratograma típico, a intensidade relativa é função da variável independente 2θ , que é o chamado ângulo de Bragg. Cada máximo tem uma intensidade e posição específicas para um dado material. Estes picos, também denominados reflexões de Bragg, correspondem a uma fase cristalina e são, por isso, indexados com os correspondentes índices de Miller (hkl). Quando existem alterações ao nível da posição dos picos e das suas intensidades relativas, ao comparar os espectros experimentais com os espectros padrão (que constam de uma base de dados), é possível retirar informações adicionais sobre as amostras, como o grau de cristalinidade desta ou uma eventual orientação preferencial, por exemplo [86, 87].

No caso presente, as fibras obtidas por *electrospinning* são constituídas por um

polímero e por um determinado cristal e procura-se caracterizar a cristalização. As amostras foram compostas por várias camadas de um tapete de fibras previamente criado, de forma a ser possível a medição por DRX. Para tal, foi utilizado o difratómetro PW 1710 da Philips, disponível no Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho. Para a obtenção dos difratogramas foi utilizada uma tensão de 50 kV, intensidade de corrente de 40 mA e um comprimento de onda $\text{Cu}(K\alpha)=1.540560 \text{ \AA}$. A amostra foi analisada num intervalo de varrimento de 2.01° a 49.56° , com um intervalo de 0.02° e 1.25 segundos.

5.2 Microscopia Eletrónica de Varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (frequentemente designada pela sigla inglesa *SEM*, que significa *Scanning Electron Microscopy*) é uma técnica que possibilita a recolha de imagens de meios materiais sólidos com elevada resolução espacial.

Incide-se um feixe de eletrões sobre a amostra o que pode originar diferentes emissões, como eletrões secundários e retrodifundidos, eletrões de Auger e raios-X. Os diferentes sinais, provenientes da interação dos eletrões com diferentes volumes da amostra, fornecem informações várias sobre esta e permitem a construção de imagens e a sua análise. É possível, então, obter informações sobre a topografia da superfície e o estado químico, elétrico e magnético da amostra [88, 89].

Com o principal intuito de retirar informações sobre a morfologia presente nas amostras e as dimensões das fibras, foi usado o microscópio electrónico de varrimento de ultra-elevada resolução Nova NanoSEM 200, presente nos Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho (SEMAT). Foi usada a resolução em baixo-vácuo de 1.5 nm a 10 kV e ampliação de 1000 a 20 000 x. Para esclarecimentos adicionais sobre o equipamento utilizado consultar o *site* dos SEMAT [90].

Como as amostras em estudo são não condutoras, foi depositada uma fina camada de ouro sobre estas, através de *sputtering*. Assim, estas passam a ter uma superfície homogénea condutora e é possível a emissão de eletrões secundários, o que providencia a recolha de imagens com elevada resolução [91].

5.3 Polarimetria de SHG

A polarimetria pode ser usada para determinar a orientação cristalográfica dos nanocristais no interior da nanofibra [92]. É uma técnica que permite a obtenção de um sinal de SHG, em reflexão ou transmissão, em função do ângulo de polarização [24, 93].

A resposta de SHG das fibras dopadas com cristais orgânicos foram determinadas com uma configuração esquematicamente representada na fig. 5.1, com as medidas feitas em transmissão. A fonte de polarimetria usada é um laser de Ti:Sa, bombeado por um outro laser (não representado na fig. 5.1), que emite luz no infravermelho próximo. O laser é pulsado com uma taxa de repetição de 76 MHz e a duração de um pulso é de 100 fs. É possível ajustar o seu comprimento de onda de saída entre 750 a 850 nm. Na montagem usada, selecionou-se o comprimento de onda de 800 nm para a saída do laser (luz no infravermelho próximo), o que vai corresponder a um sinal de segundo harmónico de 400 nm (luz azul).

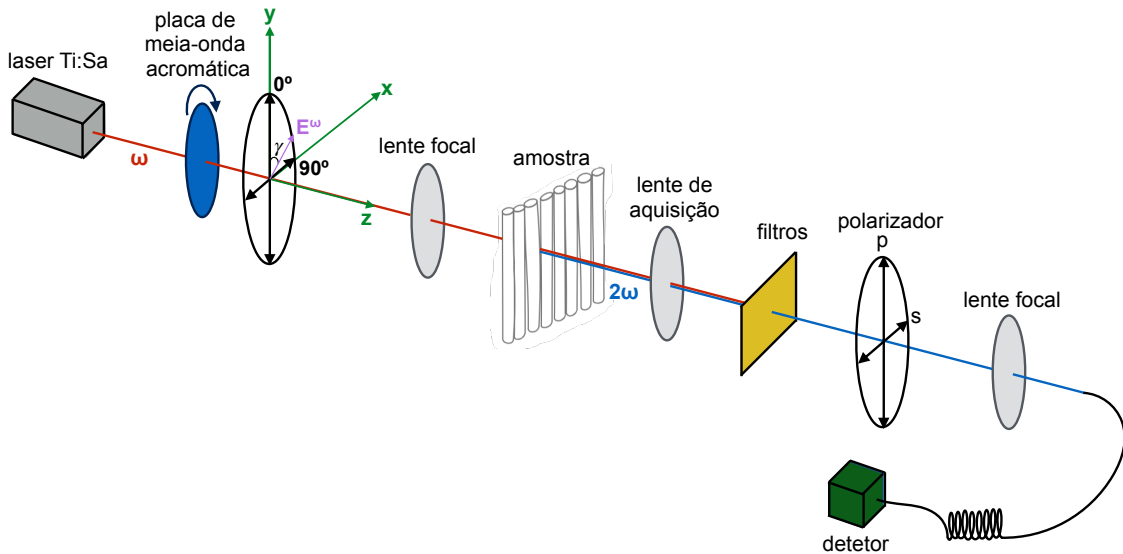


Figura 5.1: Esquema de polarimetria usado, baseado no esquema fornecido pelo meu colega Hugo Gonçalves.

O laser é pulsado com a frequência fundamental ω . A polarização linear do feixe incidente é controlada por uma placa de meia-onda ($\lambda/2$) acromática. Este elemento ótico está montado numa estrutura giratória, permitindo uma rotação contínua e precisa do ângulo de polarização da luz incidente, entre 0° a 360° , no plano $x-y$. Seguidamente, ao atravessar uma lente com comprimento focal de 5 cm, o feixe é

focado, tendo um diâmetro de cerca de $10\ \mu\text{m}$.

O feixe inicial incide normalmente à amostra gerando radiação com frequência 2ω que é transmitida, em simultâneo, com o feixe de frequência fundamental.

Posteriormente, tem-se uma lente de aquisição que é uma objetiva de microscópio (ampliação de 100x e abertura numérica de 0.64). Esta lente tem uma capacidade de resolução elevada, o que significa que o SHG medido vem de uma região da fibra muito exata.

Para medir o sinal de SHG é necessário distingui-lo do sinal inicial, pelo que são usados dois filtros que reduzem significativamente a intensidade do feixe fundamental ao ponto de se poder assumir que este foi rejeitado.

Seguidamente, é colocado um polarizador, que permite selecionar a componente do campo elétrico $E^{2\omega}$ ao escolher uma de entre as duas configurações possíveis: q-p e q-s (q indica a variação do ângulo de polarização de 0° a 360°). A primeira permite medir apenas a componente y do campo ($\gamma = 0^\circ$) e a segunda somente a componente segundo x ($\gamma = 90^\circ$). A intensidade detetada, através do detetor, é proporcional ao quadrado de $E^{2\omega}$ e depende, assim, do ângulo do polarizador escolhido.

O campo à saída deste elemento ótico encontra-se colimado, pelo que é necessário usar uma lente que foque o feixe para este percorrer a fibra ótica que está acoplada ao espectrómetro, que é o detetor.

É importante que os elementos óticos presentes na montagem sejam materiais centro-simétricos, de forma a não gerarem segundo harmónico e a interferirem na medição do 2º harmónico induzido pela amostra.

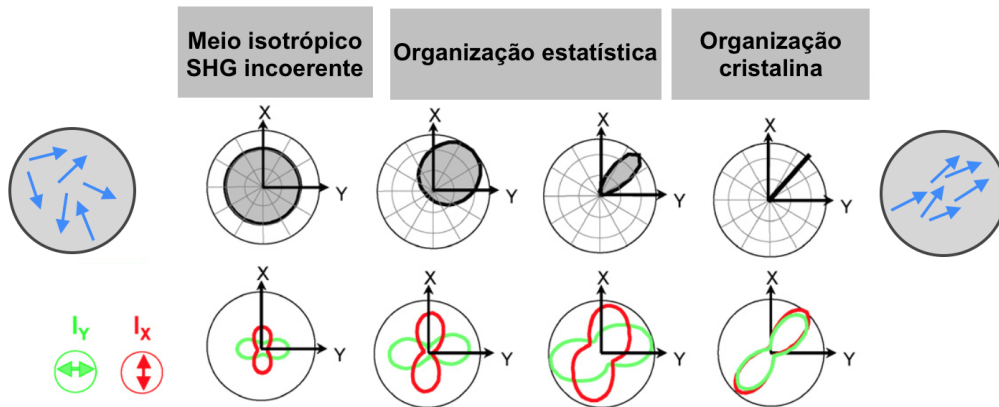


Figura 5.2: Esquema dos gráficos obtidos por análise polarimétrica (baseado em [94]). É possível observar a resposta da polarização de SHG, desde uma estrutura desordenada (à esquerda) a ordenada (à direita).

O tipo de resultados que se podem obter através desta técnica são mostrados na fig. 5.2. Esta revela a dependência dos padrões do sinal de SHG com a distribuição dos dipólos não-lineares, que estão orientados de uma determinada forma, consoante o tipo de cristal tratado. Ao medir as duas direções da polarização, usando a configuração q-p ou q-s, é possível analisar a quantidade de ordem em estruturas moleculares um-dimensional, como é o caso das nanofibras criadas. Assim, quando as respostas resultantes das duas configurações são completamente distintas (caso à esquerda), tem-se um nano-objeto com uma simetria que contém diferentes orientações, levando a respostas mais complexas através da análise polarimétrica. Quando as respostas de SHG são coincidentes para as duas configurações (caso à direita), tem-se um objeto com elevada simetria, dando por isso origem a respostas de polarização muito anisotrópicas na direção do nano-objeto. A polarimetria de SHG é assim ferramenta útil na deteção do grau de ordem em estruturas moleculares [94]. Convém, no entanto, fazer uma leitura cuidadosa dos resultados, uma vez que esta técnica não revela *a priori* informação completa nas três dimensões pois o tensor não-linear é, segundo esta análise, projetado no plano da amostra [95].

Capítulo 6

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos através das três técnicas de caracterização das nanofibras apresentadas no Capítulo 5, serão neste Capítulo mostrados e discutidos. Relembra-se que foram feitas alterações ao nível da solução, com o uso do polímero de PMMA com dois pesos moleculares diferentes. Também foram variados alguns parâmetros do processo de *electrospinning*, como a tensão aplicada, a taxa de deposição e o diâmetro de agulha. Estas quantidades foram modificadas durante o processo de criação de fibras dopadas com os três cristais orgânicos: pNA (a concentração deste cristal foi também um parâmetro de estudo), MNA e 3NA. Seguidamente, são discutidos os resultados obtidos com o modelo fenomenológico criado no Capítulo 3.

6.1 Difração de Raios-X

Como foi utilizado o mesmo polímero com dois pesos moleculares diferentes, PMMA A e PMMA B, houve necessidade de verificar possíveis diferenças ao nível da difração de raios-X. Não foi possível gerar fibras através de *electrospinning* para o polímero PMMA B, pelo que a forma encontrada para comparar estes dois polímeros foi depositar um pouco de cada um dos polímeros sobre um *slide* de vidro. Nesta situação, não se verificou grande diferença entre o peso molecular do mesmo polímero de PMMA (ver fig. 6.1). Variando alguns parâmetros ao nível do *electrospinning* para o polímero PMMA A, a cristalinidade deste foi alterada (ver fig. 6.2), mantendo-se como um polímero amorfo, essencialmente. A situação que se parece assemelhar mais ao difratograma da fig. 6.1 é a curva a verde, em que a tensão é a maior (19 kV)

e a taxa de deposição é das menores (0.15 ml/h).

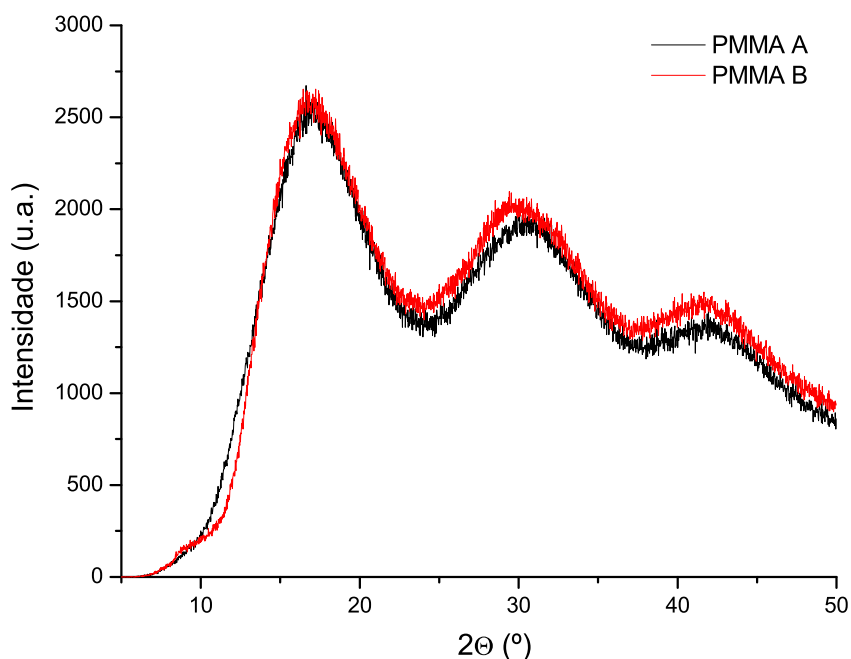


Figura 6.1: Difratoograma de raios-X de filmes de polímeros PMMA A e B (sobre um *slide* de vidro).

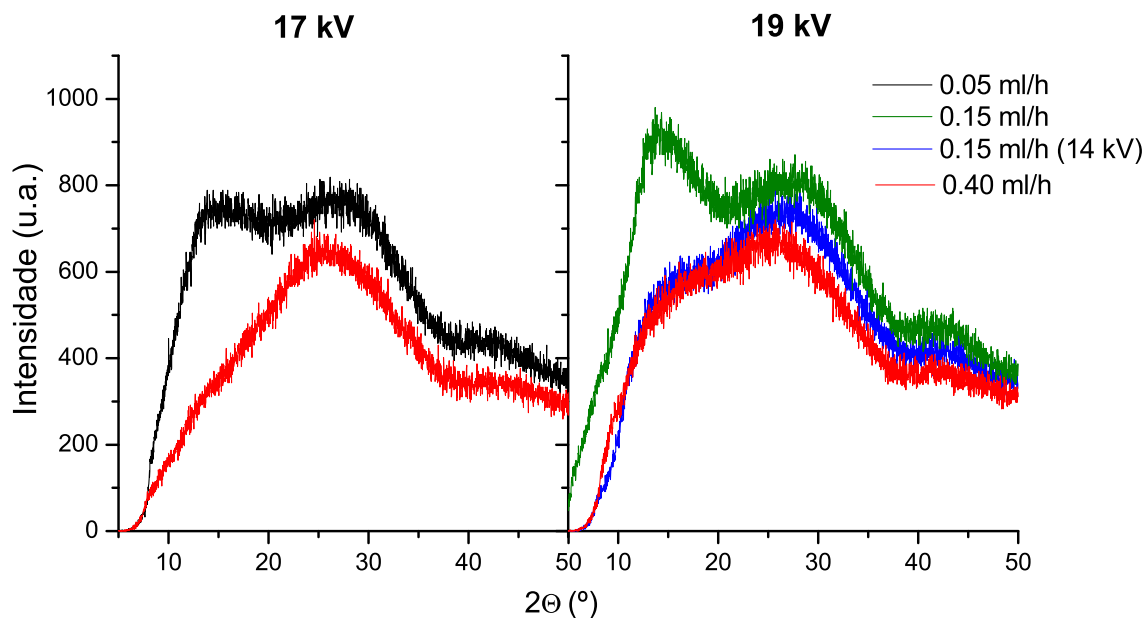


Figura 6.2: Difratoograma de raios-X de fibras de PMMA A, que foram produzidas com diferentes parâmetros no *electrospinning*; à esquerda: foi usada a tensão de 17 kV e taxas de deposição de 0.05 e 0.40 ml/h; à direita: foi usada a tensão de 19 kV e taxas de deposição de 0.15 e 0.40 ml/h, à exceção da linha a azul, em que foi usada a tensão de 14 kV para uma taxa de deposição de 0.15 ml/h.

Seguidamente, apresenta-se uma simulação do difratograma de pós de pNA (ver fig. 6.3) com as reflexões de Bragg mais intensas indexadas.

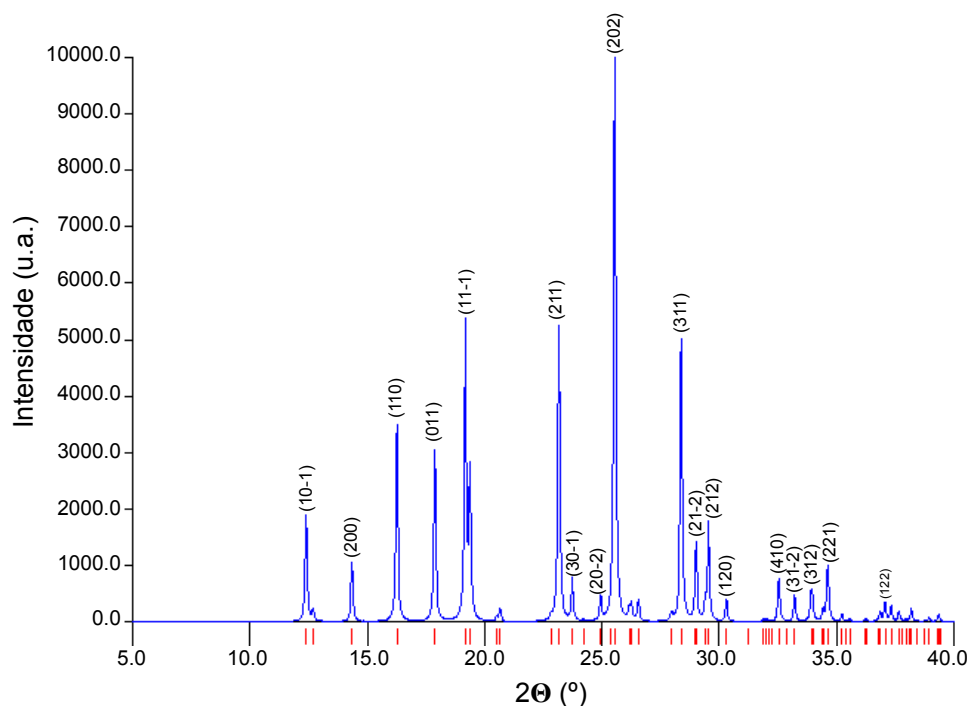


Figura 6.3: Difratograma de raios-X de pós de pNA, obtido com o programa *Mercury* [96].

Quando comparamos os restantes difratogramas (ver figuras 6.4, 6.5 e 6.6) com o padrão, é possível verificar que as intensidades relativas dos picos correspondentes às reflexões (202), (211) e (311), por exemplo, não se mantêm. Chama-se a atenção para o facto de o mais importante ser o fator entre as diferentes intensidades associadas às diferentes reflexões de Bragg, ou seja as intensidades relativas, e não a magnitude da intensidade. A maior ou menor intensidade está associada, essencialmente, a uma amostra com mais ou menos, respetivamente, camadas de tapete de fibras obtidas por *electrospinning*.

Os difratogramas padrão assumem uma distribuição aleatória das orientações das cristalites que existem numa amostra. Estas possuem uma orientação aleatória quando existe um número elevado delas (entre 10×10^6 a 10×10^7 partículas) ou quando estas são isotrópicas. Quando a forma das cristalites é anisotrópica, do tipo-agulha (*needle-like*) ou do tipo-plaqueta (*platelet-like*), existem preferências naturais no arranjo das partículas. Quando a orientação das partículas não é aleatória diz-se que existe uma orientação preferencial, o que influencia a intensidade relativa nos

difratogramas obtidos [87].

Assim, pode-se dizer que existe uma orientação preferencial segundo o plano cristalográfico (202), que é um plano de clivagem da pNA. Esse plano cristalográfico é, assim, um plano paralelo ao plano da fibra através do qual foi feito a medição de raios-X.

Verifica-se que a orientação preferencial segundo o plano (202) é favorecida na fig. 6.5 relativamente à fig. 6.4, indicando que uma maior tensão e diâmetro de agulha são parâmetros que podem privilegiar a cristalização segundo o plano (202).

No gráfico da fig. 6.6, a orientação preferencial (202) é ainda mais evidente quando a concentração de pNA na solução passa ao dobro. Embora não exista grande diferença entre as taxas de deposição de 0.05 ml/h e 0.40 ml/h, quando a taxa de deposição é de 0.75 ml/h, a orientação preferencial segundo o plano (202) é notoriamente elevada.

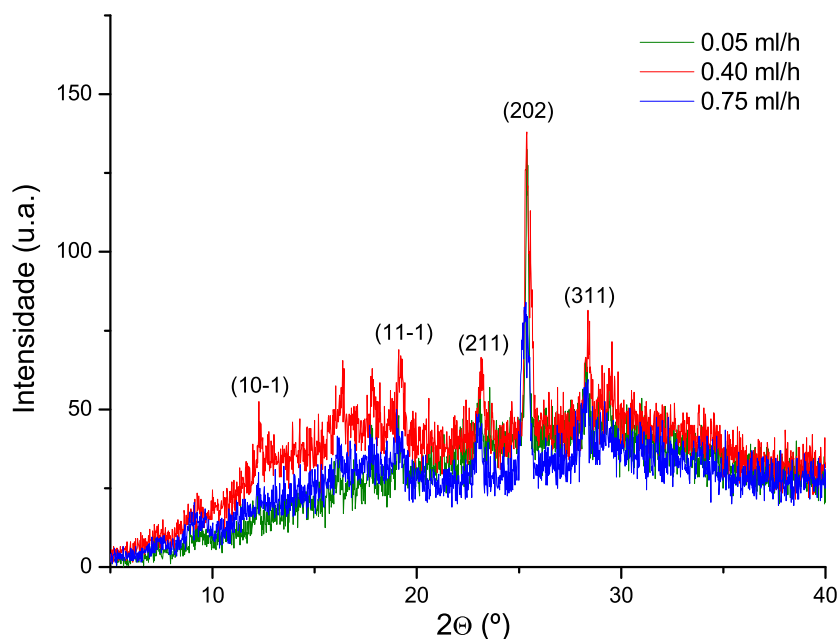


Figura 6.4: Comparação de fibras feitas com PMMA A e pNA, utilizando a tensão de 17 kV, o diâmetro de agulha de 0.6 mm e diferentes taxas de deposição.

Assim, o fator mais significativo para uma maior orientação preferencial segundo o plano (202) parece ser o aumento para o dobro da concentração do cristal de pNA. Nesta situação, a taxa de deposição apresenta ainda um papel considerável. Um

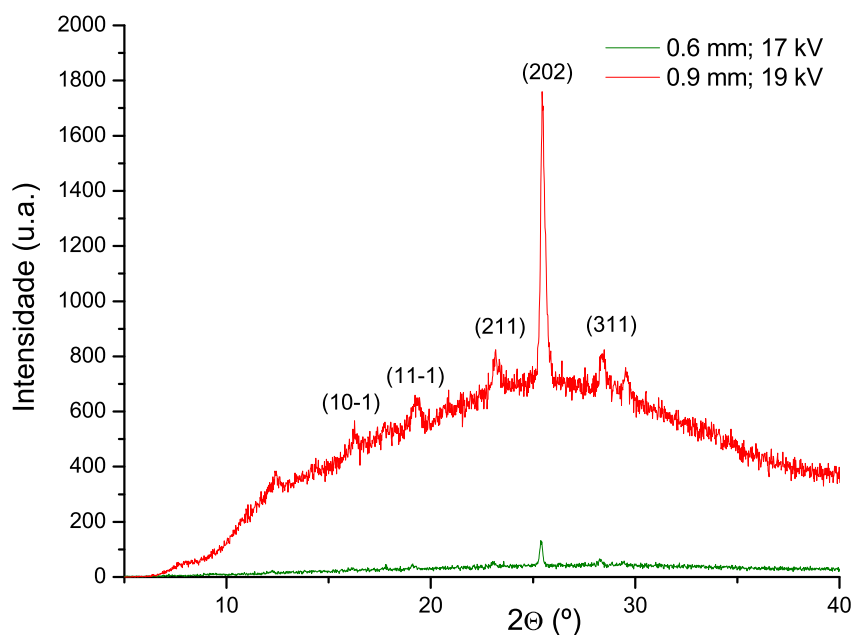


Figura 6.5: Comparação de fibras feitas com PMMA A e pNA, utilizando a taxa de deposição de 0.05 ml/h, diferentes diâmetros de agulha e diferentes tensões (a verde encontra-se a curva já representada na fig. 6.4).

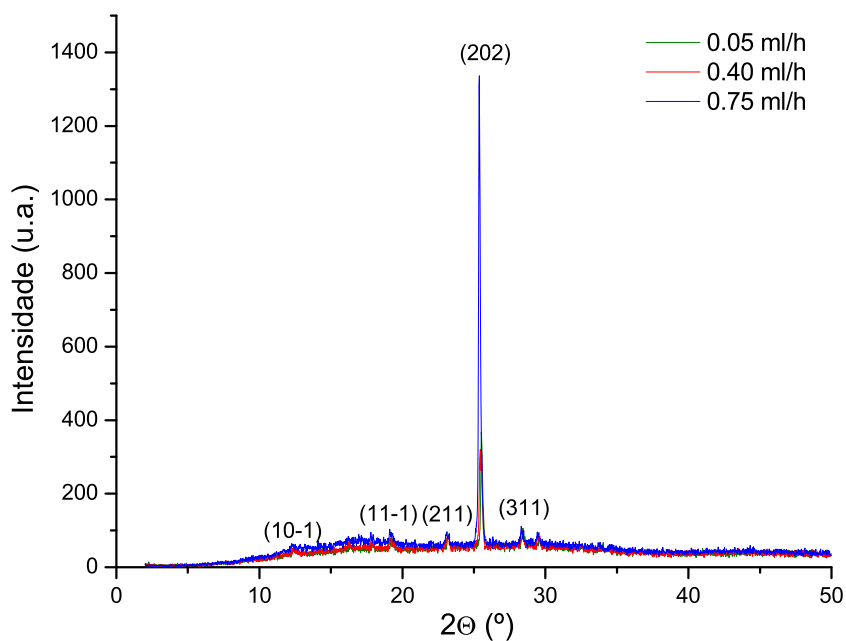


Figura 6.6: Comparação de fibras feitas com PMMA B e pNA com o dobro da concentração, utilizando a tensão de 17 kV, o diâmetro de agulha de 0.6 mm e diferentes taxas de deposição.

aumento na tensão e no diâmetro da agulha também parecem contribuir para um favorecimento da cristalização segundo o plano (202), embora menos relevante que a concentração do cristal. O estudo no qual as soluções poliméricas deste trabalho foram baseadas usa o polímero PLLA [6]. Este parece contribuir para uma orientação preferencial segundo o plano (202) mais evidente, quando é usada igual concentração em peso de polímero e de pNA (sem aumentar esta para o dobro).

Na fig. 6.7 tem-se uma simulação do difratograma de pós da MNA.

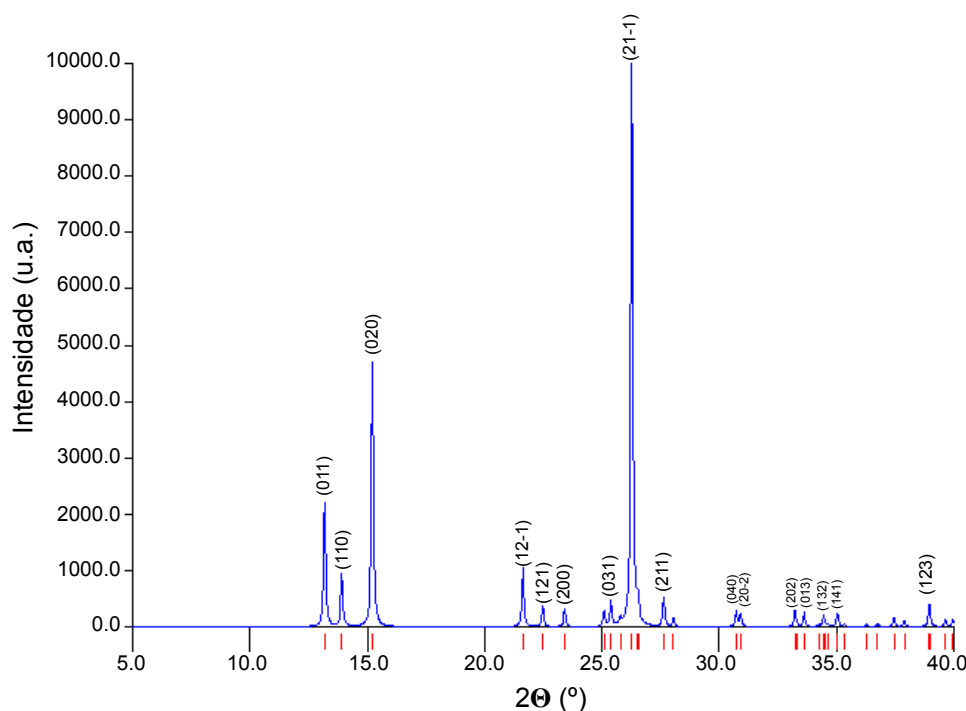


Figura 6.7: Difratograma de raios-X de pós de MNA, obtido com o programa *Mercury* [96].

Compare-se este com os difratogramas obtidos para as taxas de deposição de 0.05 ml/h, 0.40 ml/h e 0.75 ml/h para o polímero PMMA A à tensão de 17 kV (fig. 6.8), para o polímero PMMA B à tensão de 17 kV (fig. 6.9) e para o polímero PMMA B à tensão de 14 kV (fig. 6.10).

Embora haja uma intensidade elevada segundo o plano (21-1), o fator entre esta intensidade e a do pico (020) é igual quando comparado com o difratograma padrão. Não se pode, por isso, dizer que existe uma orientação preferencial. É interessante notar que foi verificada uma orientação preferencial segundo o plano (020) quando se utilizou o polímero PLLA em nanofibras obtidas por *electrospinning* [7, 8]. Por análise dos difratogramas obtidos neste trabalho, o peso molecular, a tensão aplicada

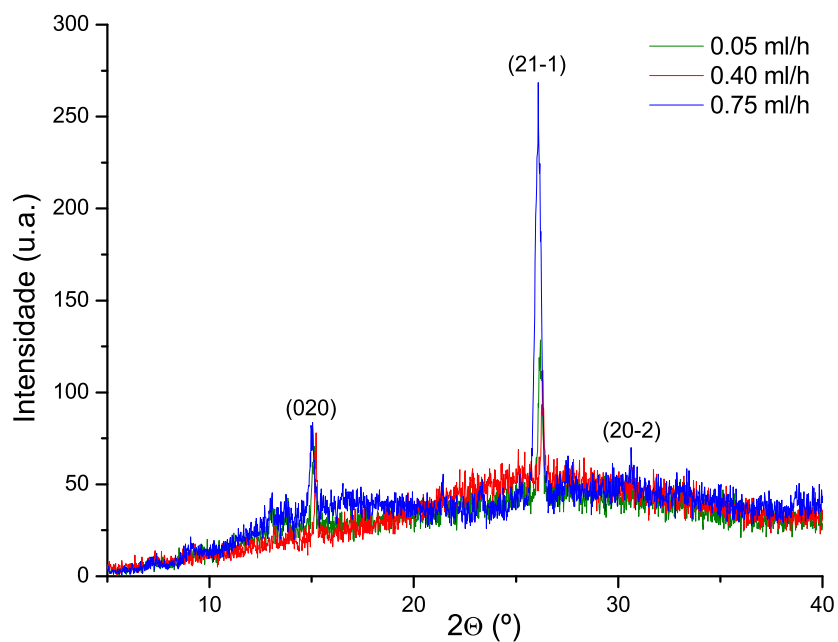


Figura 6.8: PMMA A com MNA, utilizando a tensão de 17 kV, o diâmetro de agulha de 0.6 mm e diferentes taxas de deposição.

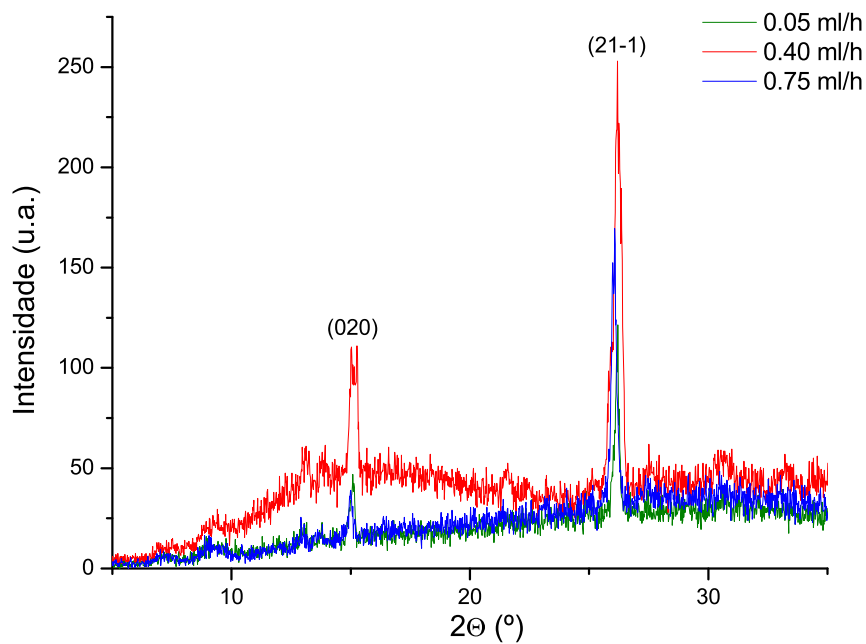


Figura 6.9: PMMA B com MNA, utilizando a tensão de 17 kV, o diâmetro de agulha de 0.6 mm e diferentes taxas de deposição.

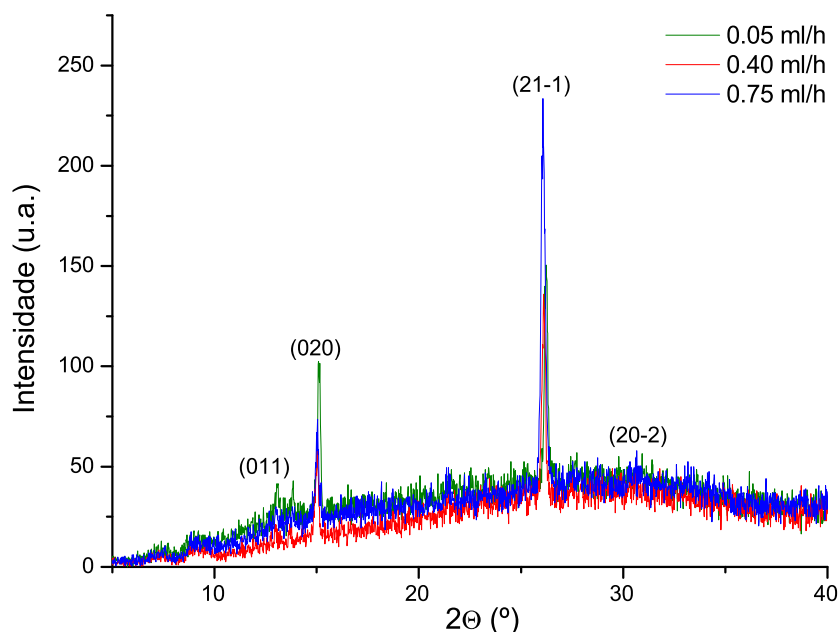


Figura 6.10: PMMA B com MNA, utilizando a tensão de 14 kV, o diâmetro de agulha de 0.6 mm e diferentes taxas de deposição.

e a taxa de deposição não parecem ter influência na forma como a MNA cristaliza no interior das fibras, sendo o tipo de polímero o fator predominante.

Na fig. 6.11 apresenta-se uma simulação do difratograma de raios-X de pós da 3NA. A par do que foi feito para os dois outros cristais orgânicos, compara-se este com os difratogramas obtidos para a PMMA A (fig. 6.12) e PMMA B (fig. 6.13), com a tensão de 17 kV, o diâmetro de agulha de 0.6 mm e diferentes taxas de deposição. Verifica-se que a taxa de deposição tem uma influência na forma como a 3NA cristaliza no interior das fibras, independentemente do peso molecular do polímero. Para uma taxa de 0.05 ml/h, a reflexão que possui intensidade mais elevada é a correspondente ao plano (400). Por outro lado, quando a taxa é de 0.40 ml/h, o plano (211) é o que apresenta a maior intensidade relativa, sendo seguido do plano (311) e depois do (400). Para uma taxa de 0.75 ml/h, o pico de intensidade maior continua a ser o do plano (211), sendo agora seguido do (400) e depois (311), à semelhança do difratograma padrão.

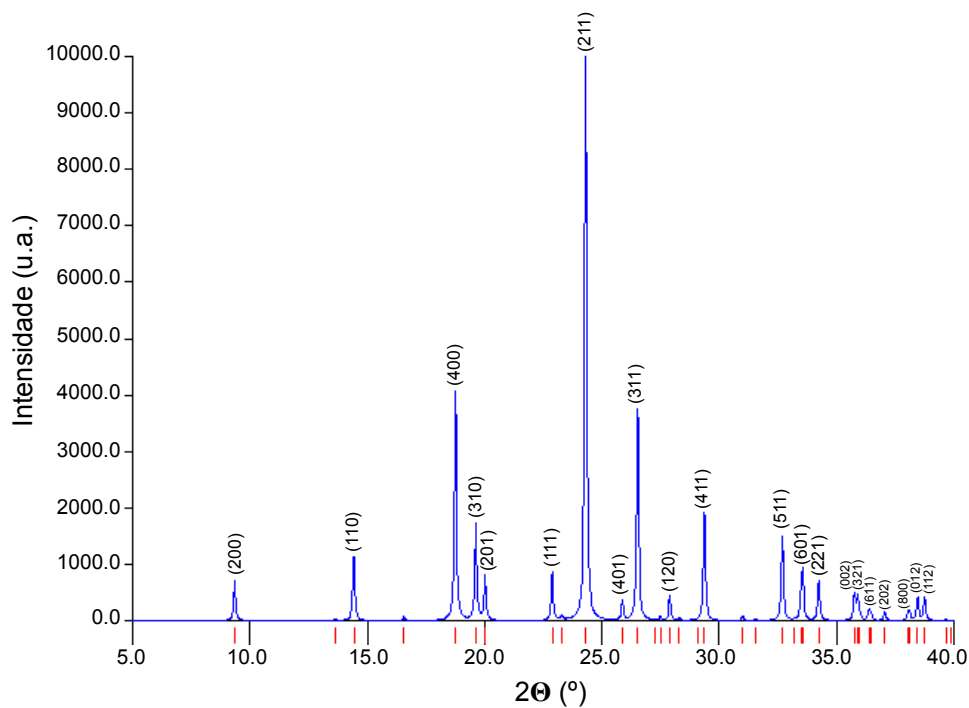


Figura 6.11: Difratoograma de raios-X de pós de 3NA, obtido com o programa *Mercury* [96].

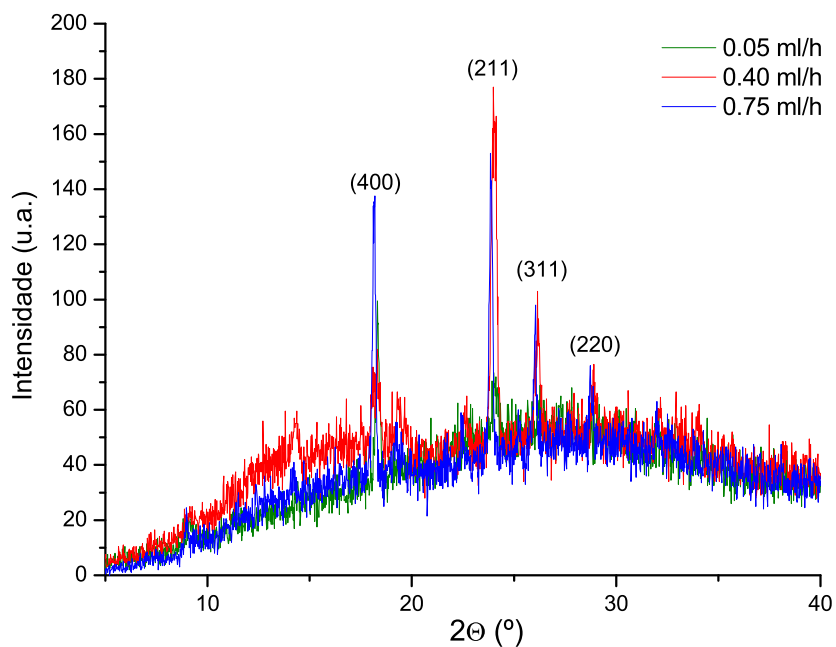


Figura 6.12: Comparação de fibras feitas com PMMA A e 3NA, utilizando a tensão de 17 kV, o diâmetro de agulha de 0.6 mm e diferentes taxas de deposição.

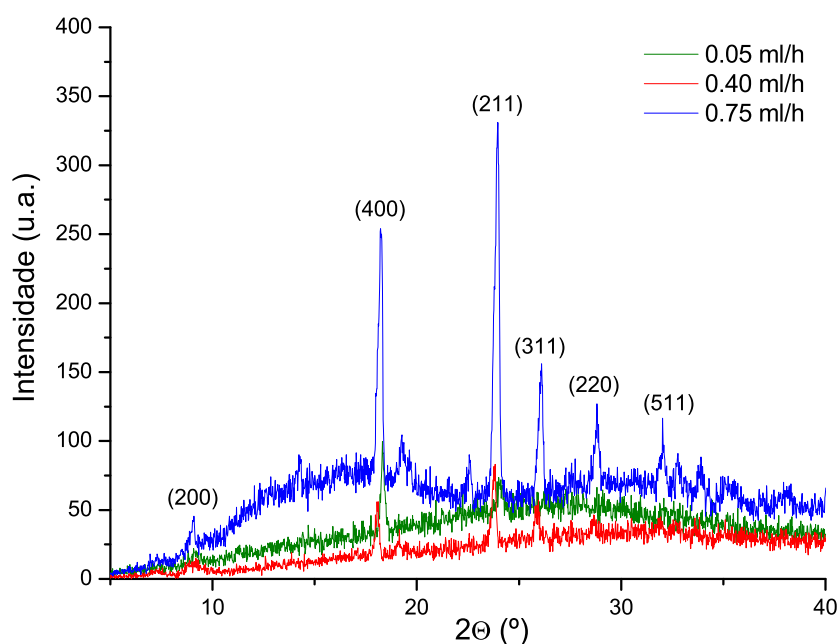


Figura 6.13: Comparação de fibras feitas com PMMA B e 3NA, utilizando a tensão de 17 kV, o diâmetro de agulha de 0.6 mm e diferentes taxas de deposição.

6.2 Microscopia eletrónica de varrimento

As imagens obtidas por *SEM* para as fibras criadas encontram-se organizadas nas tabelas 6.1, 6.2 e 6.3. Apresentam-se as fibras produzidas com os diferentes pesos moleculares do polímero PMMA (PMMA A e PMMA B) e com os três cristais orgânicos utilizados (na tabela 6.1 apresentam-se as fibras de pNA e pNA com o dobro da concentração, na tabela 6.2 as fibras de MNA e na tabela 6.3 as fibras de 3NA). Os diferentes parâmetros usados no processo de *electrospinning*, ao nível da tensão aplicada, diâmetro da agulha e taxa de deposição, mostram-se nas duas colunas à esquerda.

Pelas imagens, é possível constatar que as fibras apresentam uma morfologia homogénea e semelhante estes os três cristais orgânicos, em que o peso molecular do polímero não parece ter um papel relevante a este nível. Verifica-se ainda a ausência de micro e nanocristais no exterior das fibras.

Comparando as imagens a) e b), não parece haver grande variação no diâmetro da fibra, o que seria esperado pois o peso molecular da solução, com alteração na

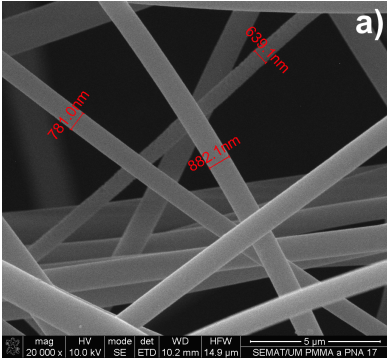
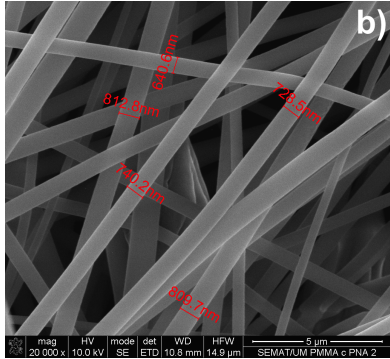
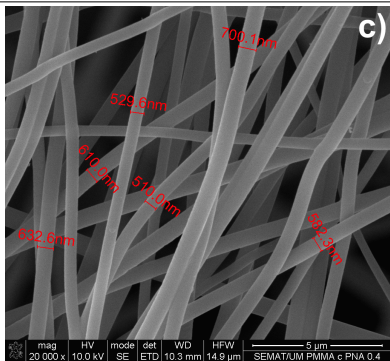
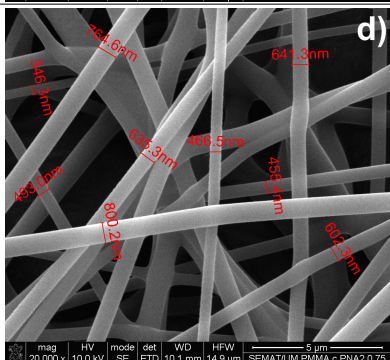
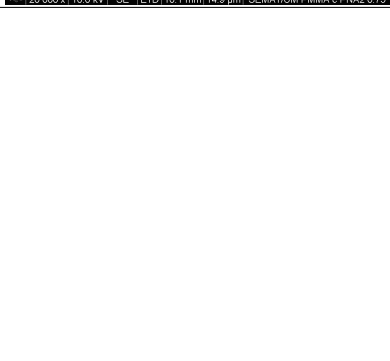
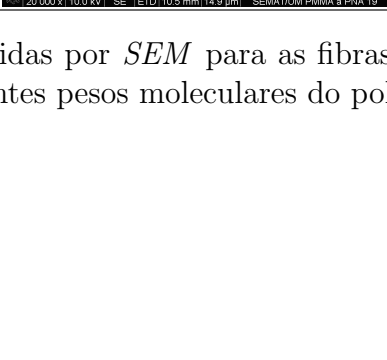
		pNA	
		PMMA A	(2x) PMMA B
0.05 ml/h			
	17 kV; 0.6 mm		
0.40 ml/h			
	17 kV; 0.6 mm		
0.75 ml/h			
	17 kV; 0.6 mm		
0.5 ml/h			
	19 kV; 0.9 mm		

Tabela 6.1: Imagens obtidas por SEM para as fibras de pNA e pNA com o dobro da concentração e diferentes pesos moleculares do polímero.

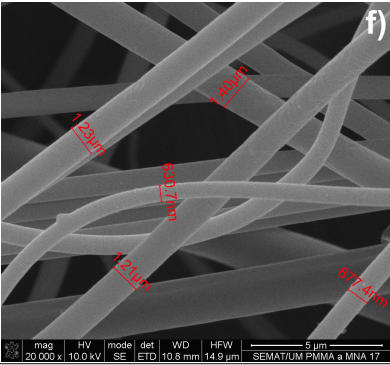
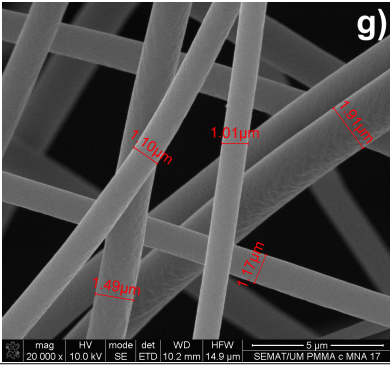
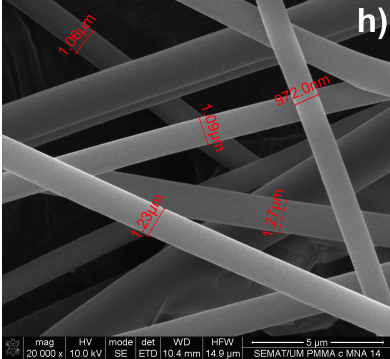
MNA		
	PMMA A	PMMA B
17 kV; 0.6 mm 0.05 ml/h		
14 kV; 0.6 mm 0.05 ml/h		

Tabela 6.2: Imagens obtidas por *SEM* para as fibras de MNA e diferentes pesos moleculares do polímero.

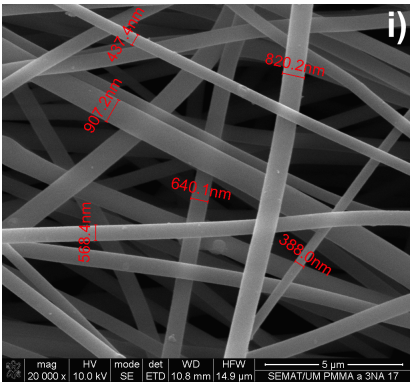
3NA	
	PMMA A
17 kV; 0.6 mm 0.05 ml/h	

Tabela 6.3: Imagens obtidas por *SEM* para as fibras de 3NA e PMMA A.

concentração do cristal e do peso molecular do polímero, apenas tem influência no número de *beads*¹.

A alteração da voltagem e da taxa de deposição, no *electrospinning*, deve influenciar o diâmetro das fibras. Uma tensão elevada deve corresponder a um diâmetro menor da fibra, o que comparando as imagens g) e h) não se verifica pois, a taxa igual, as fibras que foram criadas com maior tensão possuem maiores diâmetros. Observando as imagens b), c), d) é possível avaliar a influência da taxa da deposição no diâmetro das fibras. Com um aumento da taxa de deposição o diâmetro das fibras diminui, contrariamente ao que seria esperado [49, 61]. O diâmetro da fibra é principalmente controlado pela concentração e viscosidade da solução, tensão aplicada, taxa de deposição usada, distância entre a ponta da agulha e o coletor e a temperatura ambiente [92]. Uma vez que a distância foi mantida ao longo de todas as experiências, a temperatura do laboratório e a viscosidade das soluções podem ter tido um papel importante na variação do diâmetro das fibras, pois são parâmetros que não foram controlados. Destaca-se que pequenas variações no peso molecular da soluções influencia fortemente a viscosidade desta [97].

Relativamente à imagem e) (tensão aplicada de 19 kV e diâmetro da agulha de 0.9 mm), verifica-se um aumento do diâmetro da fibra quando esta é comparada com a imagem a) (tensão aplicada de 17 kV e diâmetro da agulha de 0.6 mm). Pela literatura [49, 61], esperar-se-ia que aumentando o potencial para 19 kV se teria um diâmetro menor relativamente às fibras cujo potencial aplicado foi de 17 kV. Como se verifica um diâmetro maior, contrariamente ao expectável, o aumento do diâmetro da agulha parece ter uma influência apreciável, ou até predominante relativamente à tensão aplicada, na produção de diâmetros maiores nas fibras. Contudo, pelo facto de existirem provavelmente outros fatores que contribuem para uma alteração do diâmetro das fibras, para além da tensão aplicada como mencionado no parágrafo acima, esta análise pode não ser tão simples.

Destaca-se que as fibras representadas na imagem e) são as que apresentam o maior diâmetro, cerca de $2\ \mu\text{m}$, de todas as apresentadas.

¹ Quando a concentração da solução ou o peso molecular do polímero é demasiado baixo são formados *beads* na fibra, alinhados ao longo da fibra à semelhança de pérolas numa corda, o que é algo indesejável [50].

6.3 Polarimetria de SHG

É possível simular as curvas obtidas por polarimetria, nas quais se tem a intensidade de 2^o harmónico em função do ângulo de polarização. Este estudo vai ser feito para a pNA, pois os difratogramas de raios-X das fibras dopadas com este cristal revelaram que existe uma orientação preferencial segundo o plano (202), que corresponde ao plano segundo o qual as medições de polarimetria foram realizadas. A MNA e 3NA não apresentam uma orientação preferencial, pelo que o sinal de SHG que é mensurável através da polarimetria dever-se-á, em princípio, essencialmente ao *bulk* que é gerador de 2^o harmónico. Não são realizadas simulações para estes dois cristais, pois este trabalho não tem particular interesse na forma das curvas destes materiais. Procura-se, essencialmente, comparar a intensidade de SHG obtida experimentalmente para a MNA e 3NA com a pNA. Assim, na primeira secção apresenta-se a simulação de polarimetria gerada para a pNA e no ponto seguinte mostram-se os resultados obtidos para os três cristais.

6.3.1 Simulação da curva obtida para a pNA

A intensidade pode ser dada por [98]:

$$I^{\Omega} \propto d_{\text{eff}}^2 (I^{\omega})^2 \quad (6.1)$$

O tensor d_{eff} é equivalente ao tensor $\chi^{(2)}$ e pode ser obtido através da polarização dada pela eq. (2.4). Para calcular a polarização é necessário adaptar o tensor de suscetibilidade reduzido ao cristal em consideração, uma vez que a forma do tensor depende do grupo pontual do cristal. A pNA pertence ao sistema cristalográfico monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$, grupo pontual $2/m$ [31, 42] e como cristaliza no interior das fibras segundo a orientação preferencial (202), a polarização é dada por:

$$P_{s,i}^{2\omega} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{s,XXZ}^{(2)} & \chi_{s,XXY}^{(2)} \\ \chi_{s,XXY}^{(2)} & \chi_{s,YYY}^{(2)} & \chi_{s,YZZ}^{(2)} & \chi_{s,YYZ}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{s,XXZ}^{(2)} & \chi_{s,YYZ}^{(2)} & \chi_{s,ZZZ}^{(2)} & \chi_{s,YZZ}^{(2)} & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_X^2 \\ E_Y^2 \\ E_Z^2 \\ 2E_Y E_Z \\ 2E_X E_Z \\ 2E_X E_Y \end{bmatrix} \quad (6.2)$$

O tensor de suscetibilidade não-linear superficial, na forma reduzida, para o plano cristalográfico (202) é apresentado por Malagoli et al. [43] e os valores dos elementos deste tensor encontram-se na tabela A.1. Chama-se à atenção para o caráter superficial deste tensor, ao contrário do que se passa com a 3NA e MNA, por exemplo.

O tensor não-linear é, segundo esta análise, projetado no plano da amostra, tornando-se necessário avaliar qual a posição do plano da amostra relativamente aos eixos dielétricos, pois é neste referencial que a polarização (da eq. (6.2)) é escrita. Como a superfície que constitui a matriz de fibras, na qual o laser incide perpendicularmente, corresponde ao plano cristalográfico segundo o qual os cristais estão orientados, é necessário determinar a orientação desse plano relativamente aos eixos dielétricos. Deve-se, primeiro, fazer a distinção entre o referencial do laboratório (x,y,z) (representado na fig. 5.1), que é definido por um dos eixos do sistema coincidir com a direção do feixe incidente (neste caso é o eixo z), e o referencial dos eixos dielétricos (X,Y,Z), que é determinado pelo cristal de pNA com o qual as fibras foram dopadas. Seguidamente, é necessário saber a orientação entre o sistema de eixos dielétricos e cristalográficos (a,b,c). Existem algumas confusões relativamente à posição entre estes dois, pelo que se entende que a discussão seguinte é importante para um melhor esclarecimento [99, 100].

Lasheen et al. em 1974 [101], mediram experimentalmente os índices de refração da pNA, para 588 nm. Reportaram os valores $n_X = 1.788$, $n_Y = 1.525$ e $n_Z = 1.756$. Mencionaram, também, que o valor 1.756 coincidia com o eixo do cristal “b” e que os eixos dielétricos “X” e “Y” se encontravam no plano (010), não especificando a sua posição relativamente aos restantes eixos cristalográficos. Estes dados levantam

um problema, pois a pNA é um cristal monoclinico, o que implica que os seus eixos dielétricos (que formam um sistema de eixos ortogonal) não coincidem com os eixos cristalográficos (que têm um ângulo entre o eixo “a” e “c” diferente de 90° , i.e., $\beta = 91.45^\circ$). Nos cristais monoclinicos, tipicamente, um eixo dielétrico coincide com um eixo do cristal. Os restantes eixos encontram-se no plano perpendicular, com uma dada orientação relativamente aos outros dois eixos cristalográficos [99, 101, 102].

Jayatilaka et al., em 2009 [99], mediram valores de índices de refração para alguns cristais moleculares, nomeadamente a pNA. Usaram um método que se baseia em funções de onda de Hartree-Fock, constrangidas de forma a reproduzirem o padrão de difração de raio-X do cristal (para mais informações consultar [99]). Obtiveram os valores $n_X = 1.423$, $n_Y = 1.633$ e $n_Z = 1.974$, para Y coincidente com “b” e “Z” a fazer um ângulo de 52° com “a” e a apresentar o maior índice de refração. Seguidamente, compararam os índices obtidos com os resultados experimentais existentes. Para os índices de refração de Lasheen et al. ficarem em concordância com a convenção usada por Jayatilaka et al., estes últimos fizeram uma rotação direta dos eixos dielétricos ($X \rightarrow Z$, $Y \rightarrow X$, $Z \rightarrow Y$), de forma ao eixo “Z” apresentar o maior índice de refração. Os valores de Lasheen et al. passam então a ser dados por: $n_X = 1.525$, $n_Y = 1.756$ e $n_Z = 1.788$. Jayatilaka et al. mencionam que Lasheen et al. atribuem corretamente o índice de refração 1.756 ao eixo “b”, mas que o valor de n_Z é demasiado baixo, pelo que acreditam que este foi medido erradamente. Os valores $n_X = 1.556$ e $n_Y = 1.777$ obtidos por Winchell em 1943 [101] e mais tarde completados por Tanaka [103] com a dedução de $n_Z = 2.005$, vão mais ao encontro dos resultados de Jayatilaka et al.

Tomando em consideração os parâmetros da célula unitária de pNA [42], $a=12.336 \text{ \AA}$, $b=6.07 \text{ \AA}$, $c=8.592 \text{ \AA}$, é possível calcular o ângulo do plano de clivagem (101), relativamente ao eixo “a”. Este é, aproximadamente, 36° , pelo que o plano (202) é quase paralelo ao eixo “X” (ver figuras 6.14 e 6.15). Para simplificar o problema, e como a diferença é de dois graus, considera-se que o laser incide perpendicularmente ao plano da fibra, segundo a direção “Z”. Assim, o campo elétrico tem as componentes: $E_X = \cos \gamma E^\omega$, $E_Y = \sin \gamma E^\omega$ e $E_Z = 0$.

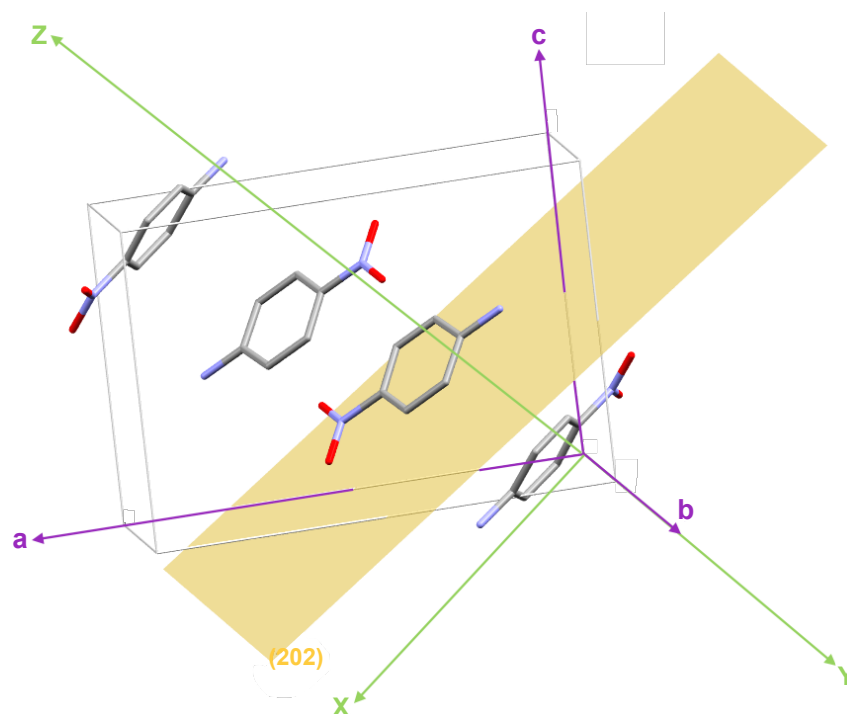


Figura 6.14: Célula unitária da para-nitroanilina, com os respetivos eixos cristalográficos (a , b , c) e eixos dielétricos (X , Y , Z) representados. O plano de cor amarela é uma representação do plano cristalográfico (202) .

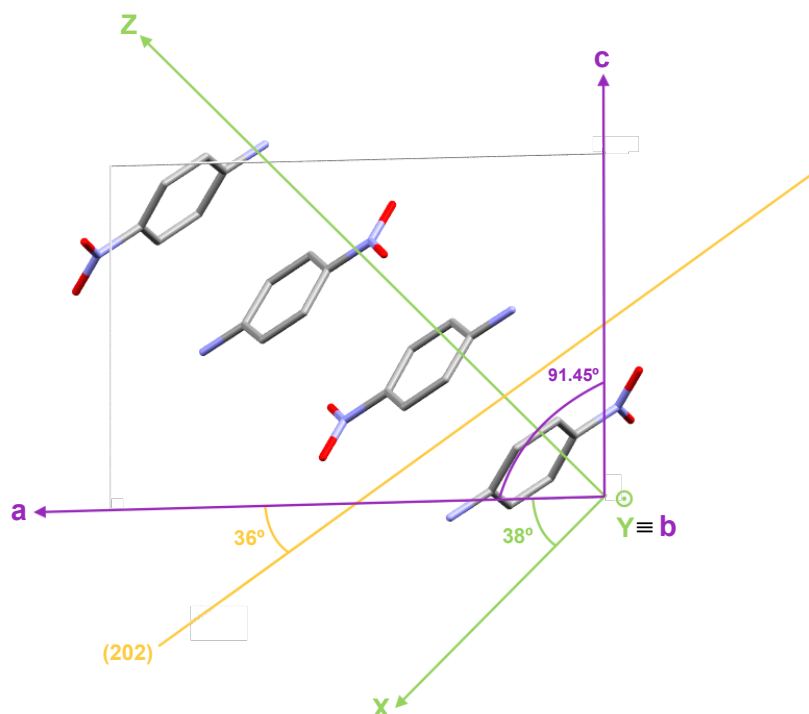


Figura 6.15: Uma outra perspetiva espacial da célula unitária da para-nitroanilina, com os eixos cristalográficos (a , b , c) e dielétricos (X , Y , Z) representados. Apresenta-se a orientação do plano cristalográfico (202) , a amarelo, relativamente ao eixo cristalográfico " a ".

Como o eixo “Z” coincide com o eixo do laboratório “z”, pode-se escrever:

$$\begin{bmatrix} P_{s,x}^{2\omega} \\ P_{s,y}^{2\omega} \\ P_{s,z}^{2\omega} \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} 2\chi_{s,XXY}^{(2)} \cos \gamma \sin \gamma \\ \chi_{s,XXY}^{(2)} \cos^2 \gamma + \chi_{s,YY}^{(2)} \sin^2 \gamma \\ 0 \end{bmatrix} \cdot (E^\omega)^2 \quad (6.3)$$

Na eq. (6.3) está subentendido que “X” e “Y” coincidem com “x” e “y”, respectivamente, o que não é necessariamente verdade. Mas como uma rotação possível dos eixos “X” e “Y” relativamente aos do laboratório não deverão contribuir para uma diferença na forma da curva, o caso mais simples é considerado.

A partir da eq. (6.3) é possível retirar o tensor d_{eff} que, incorporado na eq. (6.1), permite simular as curvas de polarimetria para a pNA (ver fig. 6.16). As configurações q-p e q-s são obtidas através das entradas “y” e “x”, respetivamente, do tensor de suscetibilidade (verificar pela fig. 5.1).

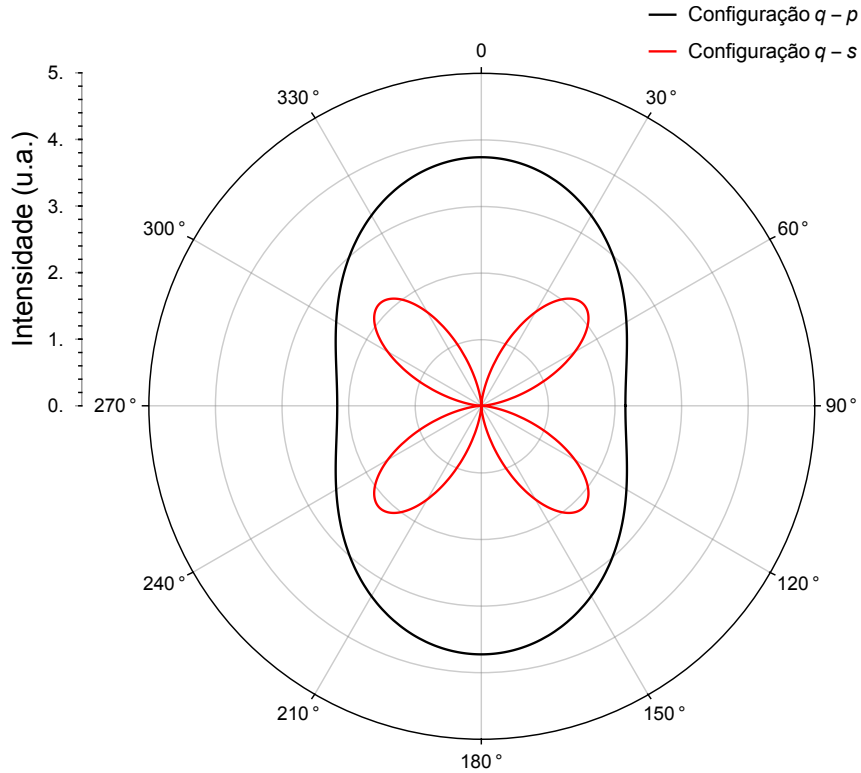


Figura 6.16: Gráfico polar da simulação da intensidade de SHG em função do ângulo de polarização γ , segundo o plano cristalográfico (202) da pNA.

6.3.2 Medidas experimentais

Apresentam-se, em seguida os gráficos polares da intensidade de SHG medida, em função do ângulo de polarização, referentes às fibras dopadas com: pNA (fig. 6.17), pNA com o dobro da concentração (fig. 6.18), MNA (fig. 6.19) e 3NA (fig. 6.20), respetivamente. Todas as figuras apresentadas dizem respeito a nanofibras criadas com os mesmos parâmetros de *electrospinning* - diâmetro da agulha de 0.6 mm, tensão aplicada de 17 kV e uma taxa de deposição de 0.05 ml/h.

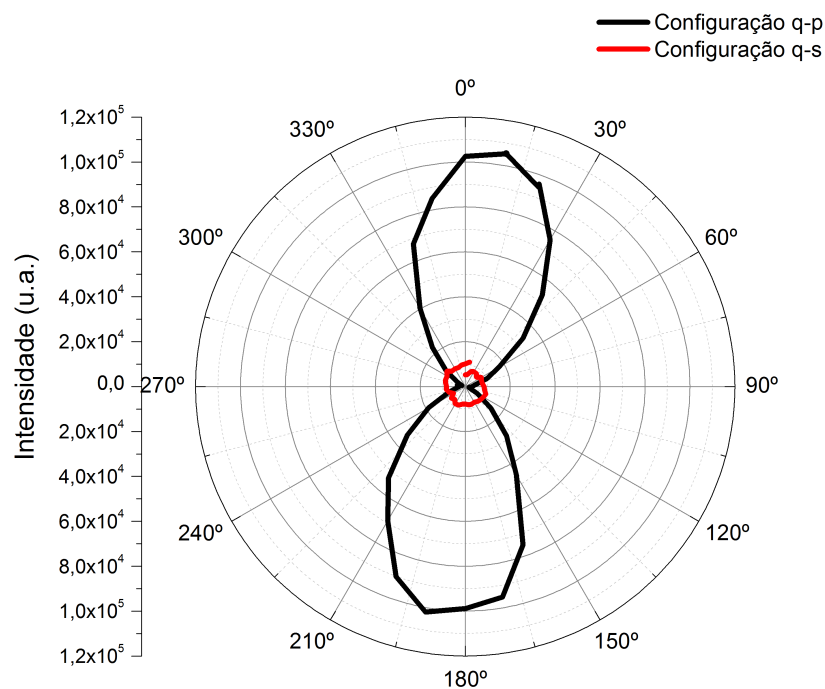


Figura 6.17: Gráfico polar da intensidade de SHG medida, para fibras de PMMA A dopadas com pNA.

Comparando as figuras 6.17 e 6.18 com a simulação da fig. 6.16, verifica-se que a configuração q-p apresenta uma forma semelhante, ainda que os resultados experimentais apresentem uma cintura mais fechada no centro. Para compreender a diferença das curvas da configuração q-s da fig. 6.17 e 6.18, é necessária mais investigação. São também necessários mais estudos para perceber o porquê destas curvas experimentais não apresentarem uma forma semelhante à simulação (fig. 6.16). Relativamente à curva da fig. 6.18, para o facto de esta não se encontrar fechada apontam-se uma possível flutuação na intensidade do laser ao longo da experiência (embora pouco provável, é possível acontecer) ou uma eventual danificação da fibra

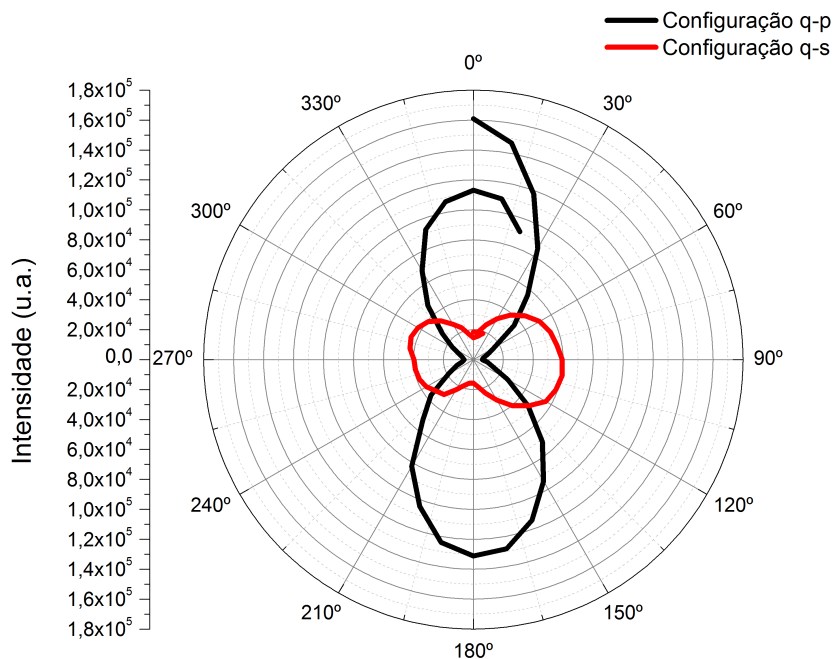


Figura 6.18: Gráfico polar da intensidade de SHG medida, para fibras de PMMA B dopadas com pNA, com o dobro da concentração da solução inicial.

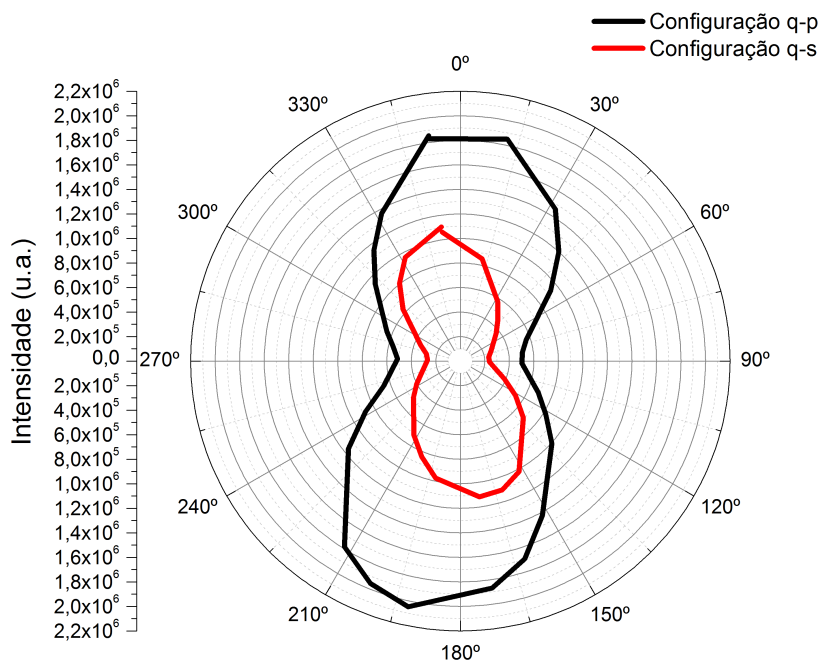


Figura 6.19: Gráfico polar da intensidade de SHG medida, para fibras de PMMA B dopadas com MNA.

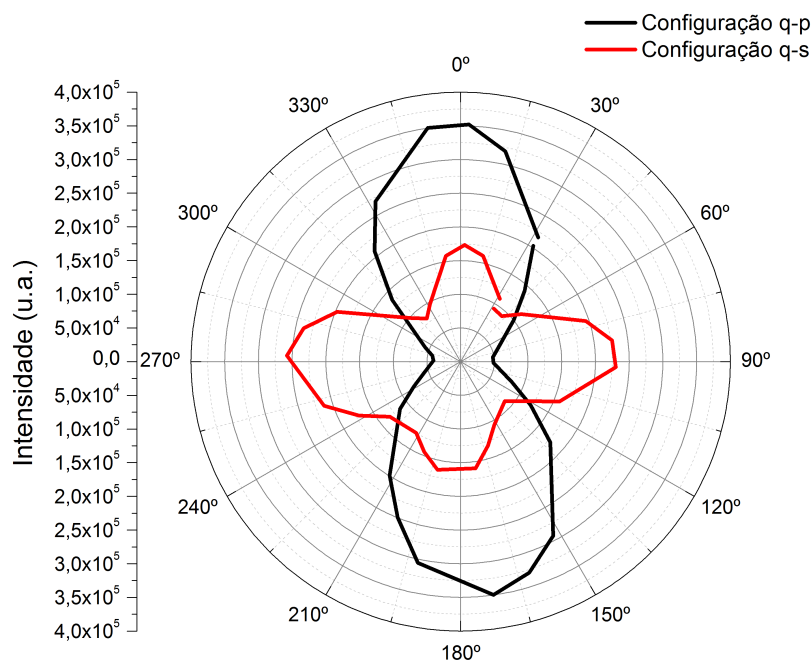


Figura 6.20: Gráfico polar da intensidade de SHG medida, para fibras de PMMA A dopadas com 3NA.

pela radiação incidente.

Foram, também, realizadas análises polarimétricas a fibras dopadas com a pNA de diferentes concentrações, com alterações de parâmetros no processo de *electrospinning*, já mencionados. Como a forma da configuração-p se mantém (havendo apenas um aumento da cintura no centro com o aumento da taxa de deposição) e a configuração-s toma várias formas, optou-se por estudar somente a variação da intensidade de 2^o harmónico com a variação de diferentes parâmetros (ver fig. 6.21 relativa à configuração q-p e a fig. 6.22 relativa à configuração q-s). Para isso, retirou-se o máximo da intensidade do gráfico polar, relativo a cada uma das configurações de polarização utilizadas.

Através das figuras 6.21 e 6.22, verifica-se que a intensidade possui valores superiores para a configuração-p da polarização, à semelhança da simulação (ver fig. 6.16). Se se tomar o quociente entre o valor da intensidade máxima da polarização-p e a polarização-s, obtém-se que a pNA com o dobro da concentração apresenta um valor mais próximo (aproximadamente 2.17) da simulação (1.73) do que a pNA (10). Nota-se, ainda, que as condições de 0.05 ml/h, 17 kV e 0.6 mm são as que conseguem reproduzir fatores entre as duas polarizações que ficam mais próximos da simulação.

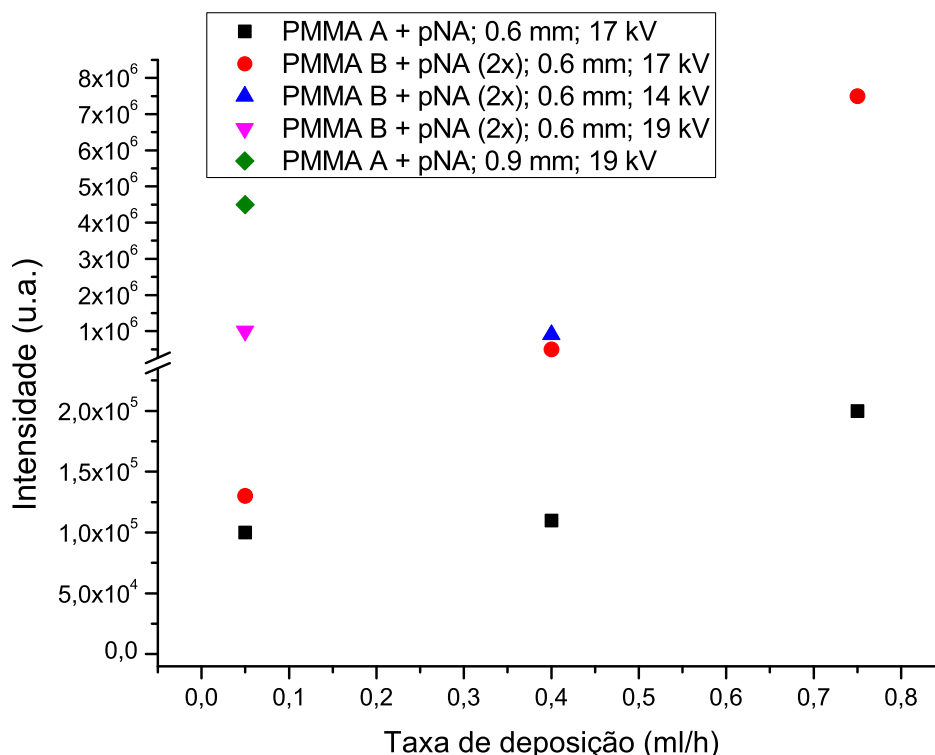


Figura 6.21: Intensidade de SHG de nanofibras de pNA para a configuração q-p (a 0°) em função de diferentes parâmetros ao nível do *electrospinning* (como a taxa de deposição, tensão e diâmetro da agulha usada) e da solução (como a concentração do cristal).

É possível verificar que a intensidade de 2^o harmónico aumenta com o aumento da taxa de deposição. Com o dobro da concentração do cristal de para-nitroanilina, o aumento da taxa de deposição parece ter um efeito ainda maior na intensidade de SHG. A tensão aplicada parece ter um efeito considerável. Verifica-se que a intensidade medida para o dobro da pNA é semelhante no caso da uma taxa de deposição de 0.05 ml/h e 19 kV e na situação de uma taxa de deposição de 0.40 ml/h e 14 kV (muito semelhante ao uso de uma tensão de 17 kV). Destaca-se a pNA com uma tensão aplicada de 19 kV e diâmetro da agulha de 0.9 mm (a verde). Como se estaria à espera que para uma concentração de pNA maior e à mesma tensão (cor-de-rosa) a intensidade fosse superior, o diâmetro da agulha parece ser um fator importante num SHG intenso.

Os resultados apresentados através das figuras 6.21 e 6.22 parecem indicar que o peso molecular dos polímeros PMMA A e PMMA B não influencia de maneira significativa a resposta ótica não-linear da pNA.

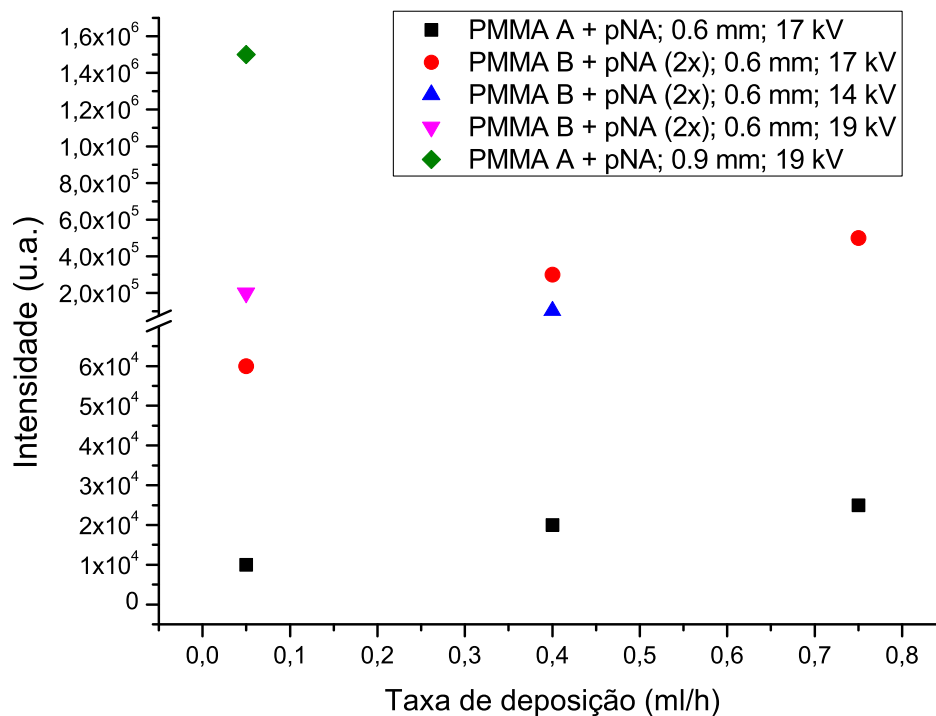


Figura 6.22: Intensidade de SHG de nanofibras de pNA para a configuração q-s (a 90°) em função de diferentes parâmetros ao nível do *electrospinning* e da solução.

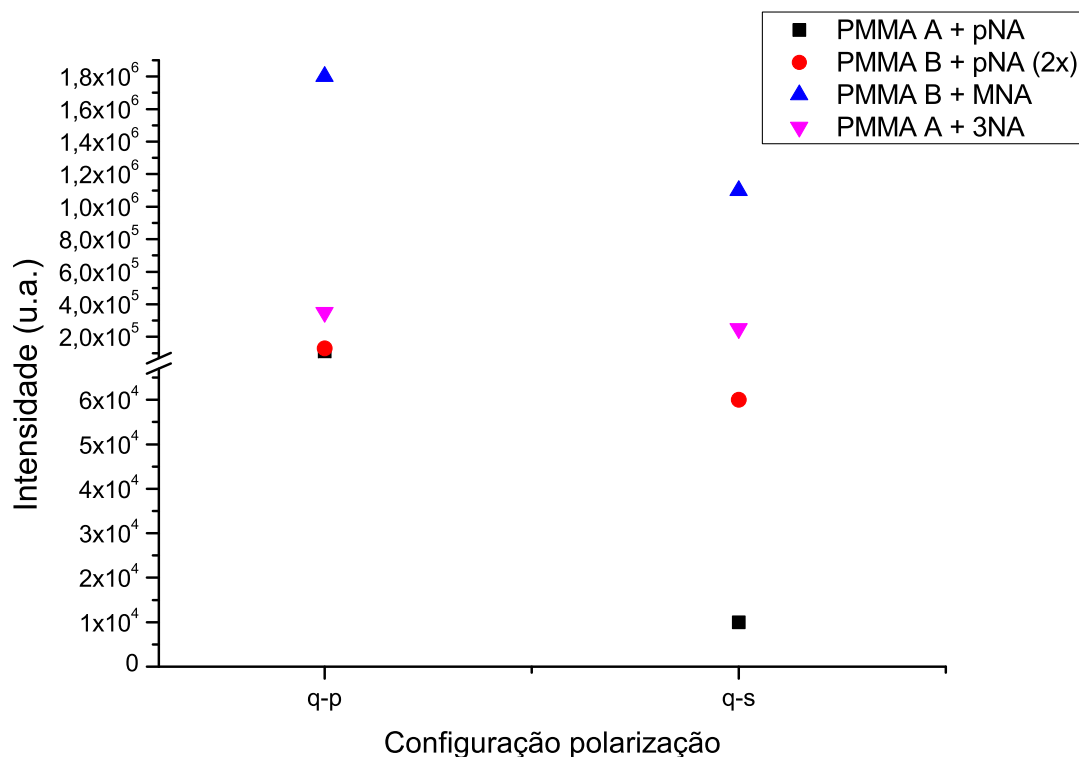


Figura 6.23: Intensidade de SHG de nanofibras dopadas com pNA, pNA com o dobro da concentração, MNA e 3NA, para as configurações q-p (a 0°) e q-s (a 90°).

Compare-se a intensidade de SHG para as nanofibras dopadas com os cristais orgânicos usados e com os parâmetros do *electrospinning*: taxa de deposição de 0.05 ml/h, tensão de 17 kV e diâmetro de agulha de 0.6 mm (ver fig. 6.23).

É possível ver que a MNA é a que possui maior magnitude de intensidade de SSHG, seguida da 3NA e da pNA com o dobro da concentração. Repare-se que a pNA com a tensão de 19 kV com um diâmetro da agulha de 0.9 mm (não representada na fig. 6.23) consegue apresentar valores para a intensidade de SHG superiores à MNA.

6.4 Modelo fenomenológico

Como já foi referido, tem-se vindo a investigar a possibilidade de o sinal de 2^o harmónico medido nas fibras ser proveniente de um efeito de superfície, o que foi feito com a criação do modelo descrito no Capítulo 3 (Modelo fenomenológico para SSHG). É necessário, para isso, comparar resultados obtidos para a mesma quantidade, entre a estimativa experimental e a previsão teórica obtida com o modelo em questão. Recorre-se ao número de fótons medidos por pulso, pois é uma quantidade facilmente calculada e mensurável indiretamente.

Convém mencionar que, para a previsão teórica a partir do modelo fenomenológico, foram considerados os resultados de difração de raios-X, que vieram revelar uma orientação preferencial dos cristais de pNA segundo o plano (202). Interpretando o plano cristalográfico como a superfície de pNA que contém a folha de polarização geradora de segundo harmónico, foi possível obter um valor para a intensidade de saída I_0^Ω . É possível acompanhar os cálculos efetuados no Anexo A (Intensidade de SSHG), pelo que se aconselha a leitura prévia deste. A parte em que é calculada a intensidade de entrada I_0^ω é especialmente importante, pois são determinadas quantidades que vão ser usadas nesta secção.

6.4.1 Estimativa experimental

A energia de um fóton com um comprimento de onda de entrada de $\lambda^\omega=800$ nm é:

$$E_{\text{fotão}} = 2.49 \times 10^{-19} \text{ J} \quad (6.4)$$

O número de fótons por pulso é dada pelo quociente entre a energia por pulso (E_{pulso}) (ver eq. (A.16)) e a energia por fóton ($E_{\text{fotão}}$):

$$\begin{aligned} \text{n}^\circ \text{ de fótons}_{\text{pulso}} &= \frac{E_{\text{pulso}}}{E_{\text{fotão}}} \\ &= 9.00 \times 10^8 \end{aligned} \quad (6.5)$$

Este número de fótons, antes de chegar ao detetor, passa por alguns elementos óticos. Entre eles encontra-se um filtro que permite transmitir apenas 0.1% da radiação fundamental que nele incide e um outro, cujo fator de transmissão é de 0.01%. Estes vão contribuir para que o integral do espectro do pulso medido, depois de passar pelos filtros, seja $I_{\text{pulso}} \approx 1.4 \times 10^5$. Isto quer dizer que o integral do pulso antes de passar pelos filtros deve ser $I_{\text{pulso}}/(0.001 \times 0.0001)$. O integral medido correspondente ao SHG é $I_{\text{SHG}} \approx 2 \times 10^5$, não tendo sido influenciado pelos filtros.

É possível, então, estabelecer as seguintes relações diretas:

$$\begin{aligned} \text{n}^\circ \text{ de fótons}_{\text{pulso}} &\text{ ————— } I_{\text{pulso}}/(0.001 \times 0.0001) \\ \text{n}^\circ \text{ de fótons}_{\text{SHG}} &\text{ ————— } I_{\text{SHG}} \end{aligned} \quad (6.6)$$

que permite obter o número de fótons por pulso à saída:

$$\text{n}^\circ \text{ de fótons}_{\text{SHG}} = 1.29 \times 10^2 \quad (6.7)$$

Como a eficiência do *setup* é de cerca de 80%, o número de fótons produzidos por pulso com uma frequência Ω é, aproximadamente, 1×10^2 .

6.4.2 Previsão teórica

Sabendo a área A de geração de 2º harmónico (ver eq. (A.18)) e a duração de cada pulso Δt_{pulso} , após a focagem pela objetiva, é possível calcular o número de fótons de frequência Ω gerados à saída através da expressão:

$$n^{\circ} \text{ de fotões}_{\text{SHG}} = \frac{I_0^{\Omega}}{E_{\text{fotão}}} A \Delta t_{\text{pulso}_f} \quad (6.8)$$

Para obter um valor numérico para a eq. (6.8), supõe-se que o feixe incide normalmente ao plano da fibra, isto é, $\theta_0^{\omega} = 0^{\circ}$. Para a incidência normal, o feixe fundamental deve ter os ângulos iguais a 0° segundo a Lei de Snell, em qualquer meio. Por outro lado, o feixe de 2° harmónico pode, em princípio, ser emitido em várias direções. Mas sendo o 2° harmónico coerente, esta possibilidade é descartada, assumindo-se que $\theta_0^{\omega} = \theta_1^{\omega} = \theta_m^{\omega} = \theta_2^{\omega} = \theta_0^{\Omega} = \theta_1^{\Omega} = \theta_m^{\Omega} = \theta_2^{\Omega}$. Para além disso, admitiu-se que os ângulos δ e Δ são iguais a 0, pois a polarização incidente é linear.

Considerando, então, o caso mencionado obtém-se a seguinte expressão para a intensidade:

$$I_0^{\Omega} = 2.14848 \times 10^{-4} \left(-2.4083 \sin \Gamma (\cos^2 \gamma + 1.31339 \sin^2 \gamma) + 4.4461 \cos \Gamma \cos \gamma \sin \gamma \right)^2 \quad (6.9)$$

O valor máximo para a intensidade de SHG é de 0.00277845, que é, aproximadamente 0.003 W/m^2 . Este resultado é alcançado quando os ângulos Γ e γ , respetivamente, tomam os valores: 0.923329 e 2.24579, 0.923329 e 5.38738, 2.21826 e 0.895806, 2.21826 e 4.0374, 4.06492 e 2.24579, 4.06492 e 5.38738, 5.35986 e 0.895806, 5.35986 e 4.0374.

A imagem da fig. 6.24 é uma representação em três dimensões da intensidade de 2° harmónico em função dos ângulos Γ e γ . É possível observar oito picos que dizem respeito à combinação de valores de Γ e γ que dão o valor máximo da intensidade. Estes pontos correspondem aos máximos mencionados acima.

Na fig. 6.25 tem-se uma representação bidimensional da fig. 6.24. O seu maior interesse é mostrar a alteração da intensidade com os ângulos de polarização. A escala representada à direita permite identificar o máximo (3×10^{-3}), mas não o mínimo da intensidade, que é 2.64821×10^{-36} . É possível verificar que o padrão que se encontra representado no intervalo de 0 a π para os dois ângulos, se repete de π em π radianos. De facto, ao definir-se $\delta = \Delta = 0$, a polarização é linear e é definida no intervalo de 0 a π .

Substituindo o valor máximo para a intensidade de 2° harmónico obtido com o modelo criado (3×10^{-3}) na eq. (6.8), obtém-se que o número de fotões de SHG

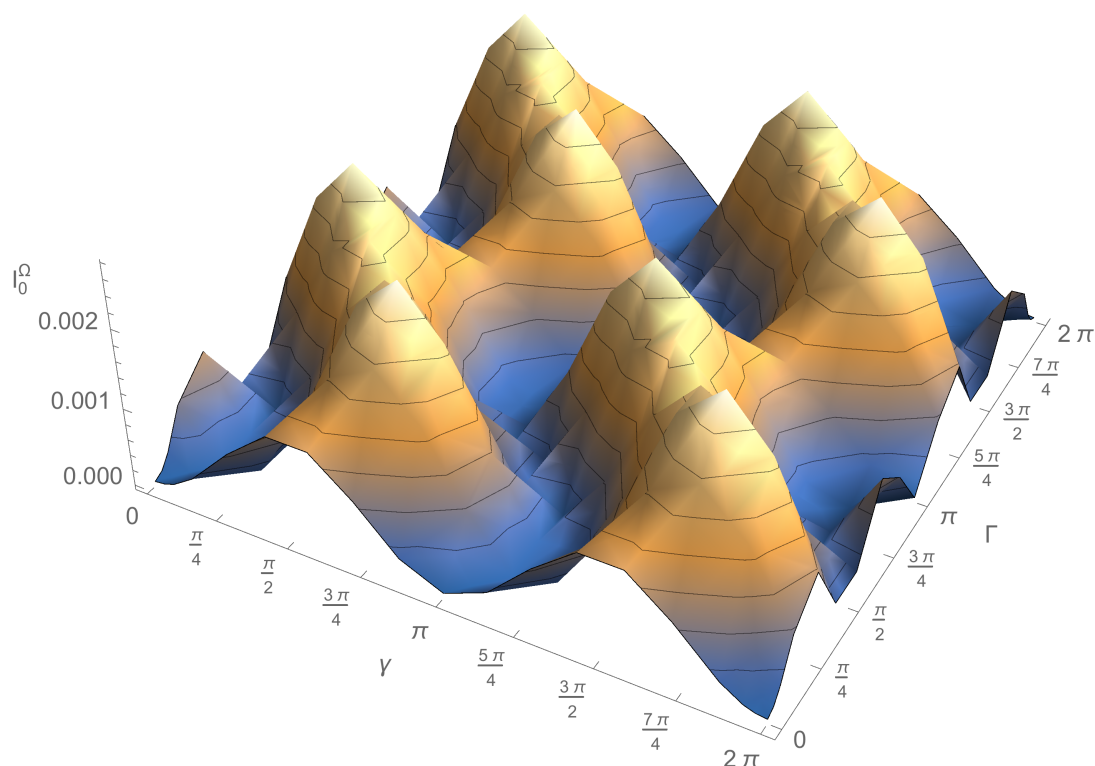


Figura 6.24: Gráfico 3-dimensional da intensidade de geração de 2º harmónico criada à saída da nanofibra, em função dos ângulos de polarização Γ e γ .

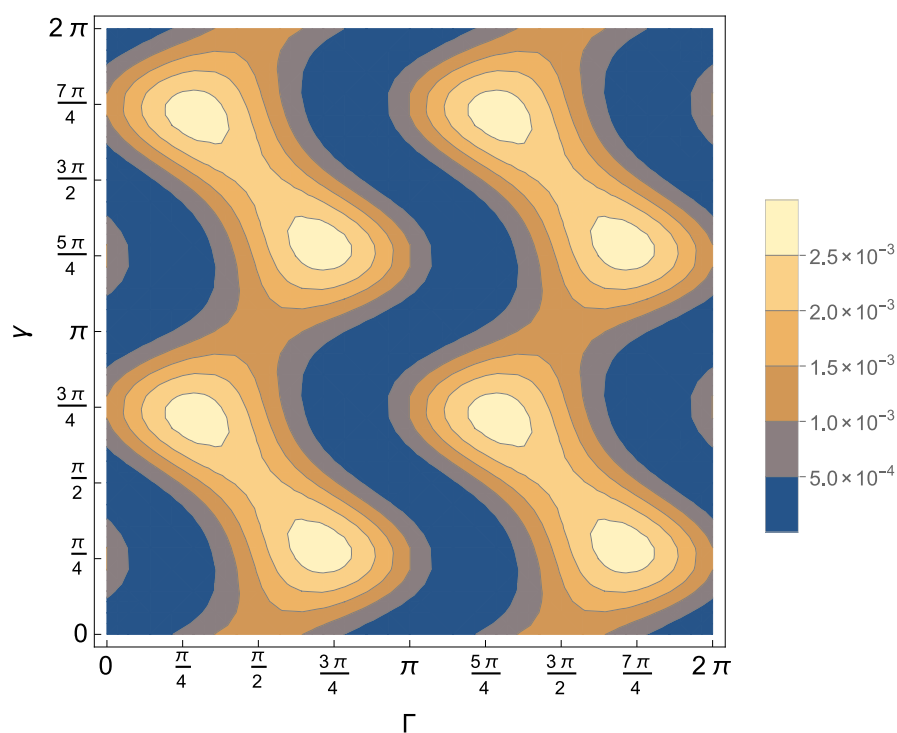


Figura 6.25: Gráfico que apresenta a variação da intensidade, em função dos ângulos de polarização Γ e γ , através do padrão *dégradé* de cores cuja legenda se encontra à direita.

criados é de $1.128\,72 \times 10^{-7}$. Assumindo que as superfícies não-linearmente ativas do modelo fenomenológico são os planos (202), deve interpretar-se a camada relativa ao *bulk* do cristal de pNA (meio 2) como sendo constituída por vários planos cristalográficos, analogamente ao realizado por Malagoli et al. [42]. Desta forma é assegurada a coerência com a teoria proposta por estes [42, 43], da qual se retirou os valores do tensor de suscetibilidade elétrica para o cálculo da intensidade de SSHG, como mencionado no Anexo A.1. Ora, como a distância entre os planos (202) corresponde a 3.48299 \AA [96], para se ter um nanocristal de pNA de cerca de 3.5 nm o *bulk* deve conter 10 planos cristalográficos (202).

Por microscopia eletrónica de varrimento, constatou-se que o diâmetro das fibras é da ordem de cerca de 500 nm , em média. Supondo que metade da fibra é composta por polímero e a restante metade por cristal, significa que se tem cerca de 70 camadas ($250 \times 10^{-9}/3.5 \times 10^{-9}$) de pNA no interior da fibra. Assumindo um efeito coerente, o campo de segundo harmónico aumenta x vezes tendo x camadas de pNA no interior da fibra. Como a intensidade é proporcional ao quadrado do valor absoluto da amplitude do campo (ver eq. (3.34)), quer dizer que tendo 70 camadas o sinal aumenta 4900 vezes. Tem-se assim 5.5×10^{-4} fotões, que dista em seis ordens de grandeza do valor estimado experimental de 100 fotões. O valor mais elevado do diâmetro de fibras com a pNA incorporada nestas foi medido como sendo cerca de $2\text{ }\mu\text{m}$. Neste caso, considera-se que $1\text{ }\mu\text{m}$ é ocupado por cerca de 285 camadas ($1 \times 10^{-6}/3.5 \times 10^{-9}$) de pNA, o que resulta em 9×10^{-3} fotões de SHG. Embora se tenha aproximado do valor estimado, ainda existe uma diferença de cerca de quatro ordens de grandeza.

Capítulo 7

Conclusões

7.1 Observações finais

A medição de um sinal de SHG a partir das nanofibras dopadas com cristais de para-nitroanilina, obtidas por *electrospinning*, revela que estas são um gerador de segundo-harmónico com bastante potencial, quando são ajustados certos parâmetros do processo mencionado. Destacam-se o diâmetro de agulha, a taxa de deposição, o potencial aplicado, a concentração do cristal de pNA e o polímero escolhido.

Os três primeiros parâmetros têm uma grande influência no diâmetro da fibra que, para além de determinar propriedades mecânicas e elétricas das fibras, influencia as propriedades óticas destas [63]. De facto, verifica-se que o diâmetro da fibra é um fator preponderante para um sinal elevado de SHG, considerando que num maior diâmetro existirão mais cristais a interferirem construtivamente. O arranjo dos cristais também se mostrou dependente do diâmetro das fibras, a par do que é mencionado na literatura (veja-se o caso das fibras de pNA com um potencial de 19 kV e agulha de diâmetro de 0.9 mm, que possuem uma maior orientação preferencial segundo o plano (202)) [53].

Uma maior concentração do cristal de pNA é um fator importante para uma maior orientação preferencial segundo o plano cristalográfico (202), possibilitando ainda um aumento significativo de intensidade SHG.

Assim, quando escolhidos devidamente os parâmetros do processo de *electrospinning*, a pNA consegue produzir intensidade de SHG da ordem de grandeza semelhante ao gerador muito utilizado MNA.

Feita a comparação entre os valores dos fotões medidos e os previstos teoricamente pelo modelo fenomenológico criado, verificou-se que os medidos são entre quatro a seis ordens de grandeza (consoante o diâmetro de fibra considerado) superiores aos previstos. Malagoli et al. [43], tendo em conta a teoria microscópica para SSHG para cristais de pNA por eles desenvolvida e as medidas experimentais de Kobayashi et al. [39], reportaram que os resultados experimentais eram três ordens superiores aos previstos teoricamente, o que é um valor menor do que este trabalho encontrou. A elevada diferença resultante entre os valores previstos teoricamente e os estimados experimentalmente, parece indicar que o sinal de SHG medido não é unicamente proveniente das superfícies do cristal. Assim, aponta-se para uma possível contribuição significativa multipolar [25] ou para um eventual sinal proveniente de uma nova fase [43] que cresce entre as superfícies dos cristais e o polímero e cuja presença não é detetada na difração de raios-X.

7.2 Trabalho futuro

Ao nível do modelo fenomenológico, propõe-se considerar reflexões múltiplas entre camadas. Sugere-se ainda, realizar os cálculos relativos às contribuições não locais quadrupolares elétricas, provenientes do *bulk*, para avaliar a sua importância ou não no sinal de SHG medido.

Em termos experimentais, considera-se importante compreender se a tensão aplicada e a taxa de deposição mantêm a influência no diâmetro da fibra contrária ao descrito pela literatura, quando a viscosidade das soluções é regulada e as fibras são criadas num ambiente controlado. Sugerem-se, também, mais estudos para perceber a influência do tipo de polímero no arranjo dos cristais no interior da fibra.

Anexo A

Intensidade de SSHG

Para determinar a intensidade de SHG à saída da fibra a partir da eq. (3.37), é necessário calcular $\left| \mathbf{e}_{0-a}^{\Omega} \cdot \chi_s^{(2)} : \mathbf{e}_a^{\omega} \mathbf{e}_a^{\omega} + \mathbf{e}_{0-b}^{\Omega} \cdot \chi_s^{(2)} : \mathbf{e}_b^{\omega} \mathbf{e}_b^{\omega} \right|$ e I_0 .

A.1 Cálculo de $\left| \mathbf{e}_{0-a}^{\Omega} \cdot \chi_s^{(2)} : \mathbf{e}_a^{\omega} \mathbf{e}_a^{\omega} + \mathbf{e}_{0-b}^{\Omega} \cdot \chi_s^{(2)} : \mathbf{e}_b^{\omega} \mathbf{e}_b^{\omega} \right|$

Para obter a primeira expressão, comece-se por determinar o produto diádico¹ entre os dois tensores de 1^a ordem \mathbf{e}_k^{ω} que resultam no tensor de 2^a ordem $\mathbf{e}_k^{\omega} \mathbf{e}_k^{\omega}$ (relembrar que k=a ou k=b). Tome-se os vetores \mathbf{e}_a^{ω} , na eq. (3.21), e \mathbf{e}_b^{ω} , na eq. (3.26). Estes devem ser reescritos tendo em consideração as relações entre \mathbf{e}_{0-} e os vetores unitários $\hat{\mathbf{s}}$ e $\hat{\mathbf{p}}$ (definidas na eq. (3.10)) e os vetores de polarização (que se apresentam na eq. (3.11)). Esta última equação deve ser adaptada para a superfície do cristal (meio m), pois é neste meio que é gerado o 2^o harmónico. Obtendo-se uma expressão para \mathbf{e}_a^{ω} e \mathbf{e}_b^{ω} em função dos ângulos δ , γ e θ_m , é possível obter:

¹ O produto diádico \mathbf{D} entre dois vetores \mathbf{a} e \mathbf{b} é dado por:

$$\begin{aligned} \mathbf{D} = \mathbf{ab} = & a_x b_x \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{x}} + a_x b_y \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{y}} + a_x b_z \hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{z}} \\ & + a_y b_x \hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{x}} + a_y b_y \hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{y}} + a_y b_z \hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{z}} \\ & + a_z b_x \hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{x}} + a_z b_y \hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{y}} + a_z b_z \hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{z}} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

De forma geral, este produto não é comutativo. Contudo, como o campo é degenerado no caso de SHG, tem-se $\mathbf{ab} = \mathbf{ba}$ [14].

$$\begin{aligned}
\mathbf{e}_k^\omega \mathbf{e}_k^\omega &= \tilde{e}_{y_k}^\omega \tilde{e}_{y_k}^\omega \sin^2 \gamma \hat{\mathbf{y}} \hat{\mathbf{y}} \\
&+ 2 \tilde{e}_{y_k}^\omega \tilde{e}_{x_k}^\omega \sin \gamma \cos \gamma e^{i\delta} \hat{\mathbf{y}} \hat{\mathbf{x}} \\
&- 2 \tilde{e}_{y_k}^\omega \tilde{e}_{z_k}^\omega \sin \gamma \cos \gamma e^{i\delta} \hat{\mathbf{y}} \hat{\mathbf{z}} \\
&+ \tilde{e}_{x_k}^\omega \tilde{e}_{x_k}^\omega \cos^2 \gamma e^{2i\delta} \hat{\mathbf{x}} \hat{\mathbf{x}} \\
&- 2 \tilde{e}_{x_k}^\omega \tilde{e}_{z_k}^\omega \cos^2 \gamma e^{2i\delta} \hat{\mathbf{x}} \hat{\mathbf{z}} \\
&+ \tilde{e}_{z_k}^\omega \tilde{e}_{z_k}^\omega \cos^2 \gamma e^{2i\delta} \hat{\mathbf{z}} \hat{\mathbf{z}}
\end{aligned} \tag{A.2}$$

No caso de k=a, as quantidades $\tilde{e}_{x_a}^\omega$, $\tilde{e}_{y_a}^\omega$ e $\tilde{e}_{z_a}^\omega$ foram definidas da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\tilde{e}_{x_a}^\omega &= t_{01}^p t_{1m}^p (1 - r_{m2}^p) \cos \theta_m^\omega \\
\tilde{e}_{y_a}^\omega &= t_{01}^s t_{1m}^s (1 + r_{m2}^s) \\
\tilde{e}_{z_a}^\omega &= t_{01}^p t_{1m}^p (1 + r_{m2}^p) \sin \theta_m^\omega
\end{aligned} \tag{A.3}$$

Para k=b, os parâmetros $\tilde{e}_{x_b}^\omega$, $\tilde{e}_{y_b}^\omega$ e $\tilde{e}_{z_b}^\omega$ definem-se como:

$$\begin{aligned}
\tilde{e}_{x_b}^\omega &= t_{01}^p t_{1m}^p t_{m2}^p t_{2m}^p (1 - r_{m1}^p) \cos \theta_m^\omega \\
\tilde{e}_{y_b}^\omega &= t_{01}^s t_{1m}^s t_{m2}^s t_{2m}^s (1 + r_{m1}^s) \\
\tilde{e}_{z_b}^\omega &= t_{01}^p t_{1m}^p t_{m2}^p t_{2m}^p (1 + r_{m1}^p) \sin \theta_m^\omega
\end{aligned} \tag{A.4}$$

Para calcular $\chi_s^{(2)} : \mathbf{e}_k^\omega \mathbf{e}_k^\omega$, i.e. o produto interno duplo entre o tensor de suscetibilidade superficial $\chi_s^{(2)}$ (de 3^a ordem) e o tensor $\mathbf{e}_k^\omega \mathbf{e}_k^\omega$ (de 2^a ordem), deve-se averiguar quais as componentes do tensor $\chi_s^{(2)}$ que são não nulas. Malagoli e Munn [43] apresentam valores para as componentes do tensor $\chi_s^{(2)}$ segundo diferentes superfícies, que correspondem a certos planos cristalográficos da para-nitroanilina. Sabe-se, por análise de diversas amostras de raio-X de fibras nanopoliméricas dopadas com pNA, que existe uma orientação preferencial segundo o plano cristalográfico (202) do cristal. Assim, consultando os elementos não nulos para o plano (202) no artigo do Munn [43], verifica-se que estes são: $\chi_{s,xy}^{(2)}$, $\chi_{s,xz}^{(2)}$, $\chi_{s,yy}^{(2)}$, $\chi_{s,yz}^{(2)}$, $\chi_{s,yzz}^{(2)}$ e $\chi_{s,zzz}^{(2)}$ (ver Tabela A.1). Em bom rigor, estes elementos devem ser escritos no referencial dielétrico (X, Y, Z). Porém, para simplificar a nomenclatura e a leitura dos cálculos

seguintes manteve-se os eixos (x, y, z) em letras minúsculas.

Tabela A.1: Componentes não nulas do tensor $\chi_s^{(2)}$ com os respectivos valores numéricos, para a superfície do plano (202) da pNA [43]

$\chi_{s,ijk}^{(2)}$	$\chi_{s,ijk}^{(2)}/10^{-22} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$
$\chi_{s,xyx}^{(2)}$	1.471
$\chi_{s,xxz}^{(2)}$	-0.565
$\chi_{s,yyy}^{(2)}$	1.932
$\chi_{s,yyz}^{(2)}$	-0.981
$\chi_{s,yzz}^{(2)}$	0.243
$\chi_{s,zzz}^{(2)}$	0.093

Sendo os termos não nulos do tensor $\chi_s^{(2)}$ os indicados acima e admitindo simetria de Kleinman, obtém-se o vetor:

$$\begin{aligned}
 \chi_s^{(2)} : \mathbf{e}_k^\omega \mathbf{e}_k^\omega = & \chi_{s,xyx} \left((e_{xk}^\omega e_{yk}^\omega + e_{yk}^\omega e_{xk}^\omega) \hat{\mathbf{x}} + e_{xk}^\omega e_{xk}^\omega \hat{\mathbf{y}} \right) \\
 & + \chi_{s,xxz} \left((e_{xk}^\omega e_{zk}^\omega + e_{zk}^\omega e_{xk}^\omega) \hat{\mathbf{x}} + e_{xk}^\omega e_{xk}^\omega \hat{\mathbf{z}} \right) \\
 & + \chi_{s,yyy} e_{yk}^\omega e_{yk}^\omega \hat{\mathbf{y}} \\
 & + \chi_{s,yyz} \left((e_{yk}^\omega e_{zk}^\omega + e_{zk}^\omega e_{yk}^\omega) \hat{\mathbf{y}} + e_{yk}^\omega e_{yk}^\omega \hat{\mathbf{z}} \right) \\
 & + \chi_{s,yzz} \left((e_{zk}^\omega e_{yk}^\omega + e_{yk}^\omega e_{zk}^\omega) \hat{\mathbf{z}} + e_{zk}^\omega e_{zk}^\omega \hat{\mathbf{y}} \right) \\
 & + \chi_{s,zzz} e_{zk}^\omega e_{zk}^\omega \hat{\mathbf{z}}
 \end{aligned} \tag{A.5}$$

Este pode ser escrito de uma outra forma, substituindo as respectivas componentes do tensor $\mathbf{e}_k^\omega \mathbf{e}_k^\omega$ (ver eq. (A.2)), na eq. (A.5). Obtém-se:

$$\begin{aligned}
 \chi_s^{(2)} : \mathbf{e}_k^\omega \mathbf{e}_k^\omega = & \left(-2\chi_{s,xyx}^{(2)} \tilde{e}_{yk}^\omega \tilde{e}_{xk}^\omega \sin \gamma \cos \gamma e^{i\delta} + 2\chi_{s,xxz}^{(2)} \tilde{e}_{xk}^\omega \tilde{e}_{zk}^\omega \cos^2 \gamma e^{2i\delta} \right) \hat{\mathbf{x}} \\
 & + \left(\chi_{s,xyx}^{(2)} \tilde{e}_{xk}^\omega \tilde{e}_{xk}^\omega \cos^2 \gamma e^{2i\delta} + \chi_{s,yyy}^{(2)} \tilde{e}_{yk}^\omega \tilde{e}_{yk}^\omega \sin^2 \gamma \right. \\
 & \left. - 2\chi_{s,yyz}^{(2)} \tilde{e}_{yk}^\omega \tilde{e}_{zk}^\omega \sin \gamma \cos \gamma e^{i\delta} + \chi_{s,yzz}^{(2)} \tilde{e}_{zk}^\omega \tilde{e}_{zk}^\omega \cos^2 \gamma e^{2i\delta} \right) \hat{\mathbf{y}} \\
 & + \left(\chi_{s,xxz}^{(2)} \tilde{e}_{xk}^\omega \tilde{e}_{xk}^\omega \cos^2 \gamma e^{2i\delta} + \chi_{s,yyz}^{(2)} \tilde{e}_{yk}^\omega \tilde{e}_{yk}^\omega \sin^2 \gamma \right. \\
 & \left. - 2\chi_{s,yzz}^{(2)} \tilde{e}_{yk}^\omega \tilde{e}_{zk}^\omega \sin \gamma \cos \gamma e^{i\delta} + \chi_{s,zzz}^{(2)} \tilde{e}_{zk}^\omega \tilde{e}_{zk}^\omega \cos^2 \gamma e^{2i\delta} \right) \hat{\mathbf{z}}
 \end{aligned} \tag{A.6}$$

Seguidamente, passa-se ao cálculo de $\mathbf{e}_{0-k}^\Omega = \hat{\mathbf{e}}_{0-k}^\Omega \cdot \mathbf{H}_{T_k}$, i.e. o produto interno entre o vetor unitário $\hat{\mathbf{e}}_{0-k}^\Omega$ e o tensor de 2ª ordem \mathbf{H}_{T_k} .

Substituindo os vetores unitários $\hat{\mathbf{S}}$ e $\hat{\mathbf{P}}_{\pm}$, pelas expressões análogas à eq. (3.11)

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{S}} &= -\hat{\mathbf{y}} \\ \hat{\mathbf{P}}_{m\pm} &= \mp \cos \theta_m^{\Omega} \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta_m^{\Omega} \hat{\mathbf{z}}\end{aligned}\tag{A.7}$$

em \mathbf{H}_{T_a} (eq. (3.31)), obtém-se:

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_{T_a} &= \hat{\mathbf{y}} T_{m2}^s \left(1 + R_{m1}^s\right) T_{2m}^s T_{m1}^s T_{10}^s \hat{\mathbf{y}} + \\ &+ \hat{\mathbf{P}}_{0-} T_{m2}^p \left(1 - R_{m1}^p\right) T_{2m}^p T_{m1}^p T_{10}^p \cos \theta_m^{\Omega} \hat{\mathbf{x}} + \\ &+ \hat{\mathbf{P}}_{0-} T_{m2}^p \left(1 + R_{m1}^p\right) T_{2m}^p T_{m1}^p T_{10}^p \sin \theta_m^{\Omega} \hat{\mathbf{z}} +\end{aligned}\tag{A.8}$$

Seguindo o mesmo raciocínio para o tensor \mathbf{H}_{T_b} (eq. (3.32)), obtém-se:

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_{T_b} &= \hat{\mathbf{y}} \left(1 + R_{m2}^s\right) T_{m1}^s T_{10}^s \hat{\mathbf{y}} \\ &+ \hat{\mathbf{P}}_{0-} \left(1 - R_{m2}^p\right) T_{m1}^p T_{10}^p \cos \theta_m^{\Omega} \hat{\mathbf{x}} \\ &+ \hat{\mathbf{P}}_{0-} \left(1 + R_{m2}^p\right) T_{m1}^p T_{10}^p \cos \theta_m^{\Omega} \hat{\mathbf{z}}\end{aligned}\tag{A.9}$$

De forma idêntica à eq. (3.10), constrói-se o vetor $\hat{\mathbf{e}}_{0-}^{\Omega}$ por meio das relações

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{0-}^{\Omega} &= \sin \Gamma \\ \hat{\mathbf{P}}_{0\pm} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{0-}^{\Omega} &= \cos \Gamma e^{i\Delta}\end{aligned}\tag{A.10}$$

que permitem o cálculo de

$$\hat{\mathbf{e}}_{0-}^{\Omega} \cdot \mathbf{H}_{T_k} = \tilde{e}_{T_{x_k}}^{\Omega} \cos \Gamma e^{i\Delta} \hat{\mathbf{x}} - \tilde{e}_{T_{y_k}}^{\Omega} \sin \Gamma \hat{\mathbf{y}} + \tilde{e}_{T_{z_k}}^{\Omega} \cos \Gamma e^{i\Delta} \hat{\mathbf{x}}\tag{A.11}$$

Os parâmetros $\tilde{e}_{T_{x_k}}^{\Omega}$, $\tilde{e}_{T_{y_k}}^{\Omega}$ e $\tilde{e}_{T_{z_k}}^{\Omega}$ que constam na eq. (A.11) são definidos, para $k=a$, da forma:

$$\begin{aligned}\tilde{e}_{Tx_a}^\Omega &= T_{m2}^p \left(1 - R_{m1}^p\right) T_{2m}^p T_{m1}^p T_{10}^p \cos \theta_m^\Omega \\ \tilde{e}_{Ty_a}^\Omega &= T_{m2}^s \left(1 + R_{m1}^s\right) T_{2m}^s T_{m1}^s T_{10}^s \\ \tilde{e}_{Tz_a}^\Omega &= T_{m2}^p \left(1 + R_{m1}^p\right) T_{2m}^p T_{m1}^p T_{10}^p \sin \theta_m^\Omega\end{aligned}\tag{A.12}$$

e para k=b:

$$\begin{aligned}\tilde{e}_{Tx_b}^\Omega &= \left(1 - R_{m2}^p\right) T_{m1}^p T_{10}^p \cos \theta_m^\Omega \\ \tilde{e}_{Ty_b}^\Omega &= \left(1 + R_{m2}^s\right) T_{m1}^s T_{10}^s \\ \tilde{e}_{Tz_b}^\Omega &= \left(1 + R_{m2}^p\right) T_{m1}^p T_{10}^p \sin \theta_m^\Omega\end{aligned}\tag{A.13}$$

Por fim, calcula-se o produto escalar entre os dois tensores de 1^a ordem \mathbf{e}_{0-k}^Ω (eq. (A.11)) e $\chi_s^{(2)} : \mathbf{e}_k^\omega \mathbf{e}_k^\omega$ (eq. (A.6)), para k=a e k=b, e somadas as duas contribuições obtém-se:

$$\begin{aligned}\mathbf{e}_{0-a}^\Omega \cdot \chi_s^{(2)} : \mathbf{e}_a^\omega \mathbf{e}_a^\omega + \mathbf{e}_{0-b}^\Omega \cdot \chi_s^{(2)} : \mathbf{e}_b^\omega \mathbf{e}_b^\omega &= \\ &= 2 \left(\tilde{e}_{Tx_a}^\Omega \tilde{e}_{y_a}^\omega \tilde{e}_{x_a}^\omega + \tilde{e}_{Tx_b}^\Omega \tilde{e}_{y_b}^\omega \tilde{e}_{x_b}^\omega \right) \cos \Gamma e^{i\Delta} \sin \gamma \cos \gamma e^{i\delta} \chi_{s, xxy}^{(2)} \\ &- 2 \left(\tilde{e}_{Tx_a}^\Omega \tilde{e}_{x_a}^\omega \tilde{e}_{z_a}^\omega + \tilde{e}_{Tx_b}^\Omega \tilde{e}_{x_b}^\omega \tilde{e}_{z_b}^\omega \right) \cos \Gamma e^{i\Delta} \cos^2 \gamma e^{2i\delta} \chi_{s, xxz}^{(2)} \\ &- \left(\tilde{e}_{Ty_a}^\Omega \tilde{e}_{x_a}^\omega \tilde{e}_{x_a}^\omega + \tilde{e}_{Ty_b}^\Omega \tilde{e}_{x_b}^\omega \tilde{e}_{x_b}^\omega \right) \sin \Gamma \cos^2 \gamma e^{2i\delta} \chi_{s, xxy}^{(2)} \\ &- \left(\tilde{e}_{Ty_a}^\Omega \tilde{e}_{y_a}^\omega \tilde{e}_{y_a}^\omega + \tilde{e}_{Ty_b}^\Omega \tilde{e}_{y_b}^\omega \tilde{e}_{y_b}^\omega \right) \sin \Gamma \sin^2 \gamma \chi_{s, yyy}^{(2)} \\ &+ 2 \left(\tilde{e}_{Ty_a}^\Omega \tilde{e}_{y_a}^\omega \tilde{e}_{z_a}^\omega + \tilde{e}_{Ty_b}^\Omega \tilde{e}_{y_b}^\omega \tilde{e}_{z_b}^\omega \right) \sin \Gamma \sin \gamma \cos \gamma e^{i\delta} \chi_{s, yyz}^{(2)} \\ &- \left(\tilde{e}_{Ty_a}^\Omega \tilde{e}_{z_a}^\omega \tilde{e}_{z_a}^\omega + \tilde{e}_{Ty_b}^\Omega \tilde{e}_{z_b}^\omega \tilde{e}_{z_b}^\omega \right) \sin \Gamma \cos^2 \gamma e^{2i\delta} \chi_{s, yzz}^{(2)} \\ &+ \left(\tilde{e}_{Tz_a}^\Omega \tilde{e}_{x_a}^\omega \tilde{e}_{x_a}^\omega + \tilde{e}_{Tz_b}^\Omega \tilde{e}_{x_b}^\omega \tilde{e}_{x_b}^\omega \right) \cos \Gamma e^{i\Delta} \cos^2 \gamma e^{2i\delta} \chi_{s, xxz}^{(2)} \\ &+ \left(\tilde{e}_{Tz_a}^\Omega \tilde{e}_{y_a}^\omega \tilde{e}_{y_a}^\omega + \tilde{e}_{Tz_b}^\Omega \tilde{e}_{y_b}^\omega \tilde{e}_{y_b}^\omega \right) \cos \Gamma e^{i\Delta} \sin^2 \gamma \chi_{s, yyz}^{(2)} \\ &- 2 \left(\tilde{e}_{Tz_a}^\Omega \tilde{e}_{y_a}^\omega \tilde{e}_{z_a}^\omega + \tilde{e}_{Tz_b}^\Omega \tilde{e}_{y_b}^\omega \tilde{e}_{z_b}^\omega \right) \cos \Gamma e^{i\Delta} \sin \gamma \cos \gamma e^{i\delta} \chi_{s, yzz}^{(2)} \\ &+ \left(\tilde{e}_{Tz_a}^\Omega \tilde{e}_{z_a}^\omega \tilde{e}_{z_a}^\omega + \tilde{e}_{Tz_b}^\Omega \tilde{e}_{z_b}^\omega \tilde{e}_{z_b}^\omega \right) \cos \Gamma e^{i\Delta} \cos^2 \gamma e^{2i\delta} \chi_{s, zzz}^{(2)}\end{aligned}\tag{A.14}$$

Para obter um valor numérico a partir da eq. (A.14), é necessário calcular os coeficientes de Fresnel (equações 3.12 e 3.13) presentes nos parâmetros $\tilde{e}_{x_a}^\omega$, $\tilde{e}_{y_a}^\omega$, $\tilde{e}_{z_a}^\omega$ (eq. (A.3)), $\tilde{e}_{x_b}^\omega$, $\tilde{e}_{y_b}^\omega$, $\tilde{e}_{z_b}^\omega$ (eq. (A.4)), $\tilde{e}_{Tx_a}^\Omega$, $\tilde{e}_{Ty_a}^\Omega$, $\tilde{e}_{Tz_a}^\Omega$ (eq. (A.12)) e $\tilde{e}_{Tx_b}^\Omega$, $\tilde{e}_{Ty_b}^\Omega$, $\tilde{e}_{Tz_b}^\Omega$

(eq. (A.13)). Para tal, é necessário saber que o comprimento de onda incidente (λ^ω) é de 800 nm e de saída (λ^Ω) é de 400 nm. É, também, essencial conhecer os valores de permitividade elétrica de cada material que constitui o modelo em camadas. Estes são determinados pela expressão que relaciona a permitividade elétrica com o(s) respetivo(s) índice(s) de refração [30]. De uma forma geral:

$$n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (\text{A.15})$$

No caso em particular, como se está a trabalhar com frequências óticas, utiliza-se $\mu_r=1$. Por outro lado, a permitividade elétrica relativa é $\epsilon_r=\frac{\epsilon}{\epsilon_0}$, com o valor aproximado para a permitividade do vazio $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$. Refere-se, ainda, que se assumiu neste trabalho a permitividade elétrica do ar como sendo igual à do vácuo.

Os índices de refração para os diferentes materiais, excetuando o ar, são apresentados na tabela A.2. Nas duas primeiras linhas tem-se os índices de refração do polímero PMMA para comprimentos de onda de 800 e 420 nm (este é o valor mais próximo de 400 nm que consta em [104]), respetivamente. As duas últimas linhas referem-se aos índices da superfície e do *bulk* da para-nitroanilina. Como não foram encontrados valores dos índices de refração de pNA para diferentes comprimentos de onda, assume-se que estes são independentes do comprimento de onda de entrada e de saída.

Tabela A.2: Índices de refração dos diferentes constituintes do modelo em camadas.

Meio	n_x	n_y	n_z	Referência
1 (PMMA), $\lambda = 800nm$	1.4867	-	-	[104]
1 (PMMA), $\lambda = 420nm$	1.5050	-	-	[104]
m (superfície de pNA)	1.75	1.766	1.543	[42]
2 (cristal de pNA)	1.788	1.525	1.756	[101]

A.2 Determinação da intensidade incidente

Para determinar o valor de I_0^ω , deve-se mencionar que o laser utilizado para fazer as medições de SHG é pulsado com uma taxa de repetição de 76 MHz, o que significa

que há 76×10^6 pulsos num segundo.

Em média, incidem 17 mJ no detetor em cada segundo, pelo que a potência média é de 17 mW. A energia de cada pulso é, então, dada por:

$$\begin{aligned} E_{\text{pulso}} &= P_{\text{média}} \Delta t_{\text{pulso}_i} \\ &= \frac{17 \times 10^{-3} \text{ W}}{76 \times 10^6 \text{ s}^{-1}} \\ &= 2.24 \times 10^{-10} \text{ J} \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

A duração do pulso antes de ser focado pela objetiva é de cerca de 95 femtosegundos ($\Delta t_{\text{pulso}_i}$). Após a focagem, estima-se que o pulso dure cerca de 120 femtosegundos ($\Delta t_{\text{pulso}_f}$), devido à quantidade de vidro existente na objetiva. Assim, a potência à saída é:

$$\begin{aligned} P &= \frac{E_{\text{pulso}}}{\Delta t_{\text{pulso}_f}} \\ &= \frac{2.24 \times 10^{-10} \text{ J}}{120 \times 10^{-15} \text{ s}} \\ &= 1866.67 \text{ W} \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Finalmente, a intensidade do feixe fundamental é obtida pelo quociente entre a potência à saída P e a área A do feixe focado, cujo diâmetro é aproximadamente $10 \mu\text{m}$:

$$\begin{aligned} I_0^\omega &= \frac{P}{A} \\ &= \frac{1866.67 \text{ W}}{\pi(5 \times 10^{-6})^2 \text{ m}^2} \\ &= 7.57 \times 10^{12} \text{ W/m}^2 \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Bibliografia

- [1] A. Capobianco, R. Centore, C. Noce and A. Peluso. Molecular hyperpolarizabilities of push-pull chromophores: A comparison between theoretical and experimental results. *Chemical Physics*, 411:11–16, 2013.
- [2] P. V. Adhyapak, M. Islam, R. C. Aiyer, U. P. Mulik, Y. S. Negi and D. P. Amalnerkar. Preparation, characterization and non-linear optical properties of pristine *m*-nitroaniline (*m*-NA) and its recycled polystyrene (Re-PS) coated single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 310:2923–2927, 2008.
- [3] H. Nejatipour and M. Dadsetani. Excitonic effects in the optical properties of molecular crystals of meta- and para-nitroaniline: A comparative theoretical exploration. *Journal of Luminescence*, 172:14–22, 2016.
- [4] V. Krishnakumar and R. Nagalakshmi. Studies on the first-order hyperpolarizability and terahertz generation in 3-nitroaniline. *Physica B*, 403:1863–1869, 2008. DOI: 10.1016/j.physb.2007.10.341.
- [5] S. Cambré, J. Campo, C. Beirnaert, C. Verlackt and P. Cool. Asymmetric dyes align inside carbon nanotubes to yield a large nonlinear optical response. *Nature Nanotechnology*, 10(3):248–252, 2015. DOI: 10.1038/NNANO.2015.1.
- [6] D. V. Isakov, M. S. Belsley, E. de M. Gomes, H. Gonçalves, P. Schellenberg and B. G. Almeida. Intense optical second harmonic generation from centrosymmetric nanocrystalline para-nitroaniline. *Applied Physics Letters*, 104(181903), 2014.
- [7] D. V. Isakov, E. de M. Gomes, L. G. Vieira, T. Dekola, M. S. Belsley and B. G. Almeida. Oriented Single-Crystal-like Molecular Arrangement of Opti-

- cally Nonlinear 2-Methyl-4-nitroaniline in Electrospun Nanofibers. *ACS Nano*, 5(1):73–78, 2011.
- [8] D. Isakov, E. de M. Gomes, M. S. Belsley, B. Almeida and N. Cerca. Strong enhancement of second harmonic generation in 2-methyl-4-nitroanilina nanofibers. *Nanoscale*, 4:4978–4982, 2012.
- [9] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, 3rd edition, 2008. ISBN: 978-0-12-369470-6.
- [10] P. N. Butcher and D. Cotter. *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge University Press, 1st edition, 1990. ISBN: 0-521-42424-0.
- [11] R. W. Munn and C. N. Ironside. *Principles and Applications of Nonlinear Optical Materials*. Springer Netherlands, 1st edition, 1993. ISBN: 978-94-010-4955-9.
- [12] J. N. R. Babu. *Growth and Physical Properties of Nonlinear Optical Crystals $CsH(C_4H_4O_5)H_2O$, $CsLiB_6O_{10}$ and near-stoichiometric $LiNbO_3$* . PhD thesis, Indian Institute of Science, 2009.
- [13] P. Norman and K. Ruud. Microscopic Theory of Nonlinear Optics. In M. G. Padopoulos, A. J. Sadlej and J. Leszczynski, editors, *Nonlinear Optical Properties of Matter: From Molecules to Condensed Phases*, pages 1–49. Springer Netherlands, 2006.
- [14] P. F. Brevet. *Surface Second Harmonic Generation*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1st edition, 1997. ISBN: 2-88074-345-1.
- [15] A. Yariv and P. Yeh. *Optical Waves in Crystals*. Wiley-Interscience, 1st edition, 1984. ISBN: 0-471-09142-1.
- [16] P. F. Brevet. Phenomenological three-layer model for surface second-harmonic generation at the interface between two centrosymmetric media. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92(22):4547–4554, 1996.
- [17] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 7(4):118–119, 1961.

- [18] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P. Pershan. Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric. *Physical Review*, 127(6):1918–1939, September 1962.
- [19] N. Bloembergen and P. S. Pershan. Light Waves at the Boundary of Nonlinear Media. *Physical Review*, 128(2):606–622, October 1962.
- [20] G. C. Baldwin. *An Introduction to Nonlinear Optics*. Plenum Press, 3rd edition, 1969.
- [21] E. Boursier, P. Segonds, J. Debray, P. L. Inácio, V. Panyutin, V. Badikov, D. Badikov, V. Petrov and B. Boulanger. Angle noncritical phase-matched second-harmonic generation in the monoclinic crystal BaGa₄Se₇. *Optics Letters*, 40(20):4591–4594, 2015.
- [22] D. F. Walls and C. T. Tindle. Nonlinear Quantum Effects in Second-Harmonic Generation. *Lettere al Nuovo Cimento*, 2(18):915–918, 1971.
- [23] G. S. Agarwal. Quantum Theory of Second Harmonic Generation. *Optics Communications*, 1(3):327–350, 1969.
- [24] S. A. Denev, T. T. A. Lummen, E. Barnes, A. Kumar and V. Gopalan. Probing Ferroelectrics Using Optical Second Harmonic Generation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94(9):2699–2727, 2011.
- [25] T. F. Heinz. Second-Order Nonlinear Optical Effects at Surfaces and Interfaces. In *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena*. Elsevier Science, 1991.
- [26] J. F. Nye. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Clarendon Press, 1985.
- [27] R. L. Sutherland. *Handbook of Nonlinear Optics*. CRC Press, 2nd edition, 2003.
- [28] T. Verbiest, K. Clays and V. Rodriguez. *Second-Order Nonlinear Optical Characterization Techniques: An Introduction*. CRC Press, 2009.
- [29] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*. Cambridge University Press, 7th edition, 1999. ISBN: 0-521-642221.

- [30] J. M. Liu. *Photonic Devices*. Cambridge University Press, 1st edition, 2005. ISBN: 978-0-511-08152-1.
- [31] S. C. Abrahams and J. M. Robertson. The crystal structure of p-nitroaniline, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$. *Physical Review Letters*, 1(252):252–259, 1948.
- [32] C. Traum, P. L. Inácio, C. Félix, P. Segonds, A. Pe na, J. Debray, B. Boulanger, Y. Petit, D. Rytz, G. Montemezzani, P. Goldner and A. Ferrier. Direct measurement of the dielectric frame rotation of monoclinic crystals as a function of the wavelength. *Optical Materials Express*, 4(1):57–62, 2014.
- [33] E. Boursier, P. Segonds, J. Debray, P. L. Inácio, V. Panyutin, V. Badikov, D. Badikov, V. Petrov and B. Boulanger. Angle noncritical phase-matched second-harmonic generation in the monoclinic crystal BaGa_4Se_7 . *Optics Letters*, 40(20):4591–4594, 2015.
- [34] Y. R. Shen. Optical Second Harmonic Generation and Interfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 40:327–350, 1989.
- [35] T. F. Heinz. *Nonlinear Optics of Surfaces and Adsorbates*. PhD thesis, University of California, Berkeley, 1982.
- [36] G. A. Reider and T. F. Heinz. Second-Order Nonlinear Optical Effects at Surfaces and Interfaces: Recent Advances. In P. Halevi, editor, *Electromagnetic Waves: Recent Developments in Research*, chapter 9, pages 415–478. Elsevier, 1995.
- [37] S. Cattaneo and M. Kauranen. Bulk versus surface contributions in nonlinear optics of isotropic centrosymmetric media. *physica status solidi (b)*, 242(15):3007–3011, 2005.
- [38] F. J. Rodriguez, F. Wang, B. K Canfield, S. Cattaneo and M. Kauranen. Second-order nonlinear optical susceptibilities of surface and bulk of glass. In *Quantum Electronics and Laser Science Conference*, 2007.
- [39] H. Kobayashi and M. Kotani. Study of Single Crystal Surface with Second-Harmonic Generation: p-Nitroaniline. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 252(1):277–281, 1994.

- [40] L. A. Shuvalov, A. A. Urusovskaya, I. S. Zheludev, A. V. Zalessky, S. A. Semiletov, B. N. Grechushnikov, I. G. Chistyakov and S. A. Pikin. *Modern Crystallography IV: Physical Properties of Crystals*. Springer-Verlag, 1981.
- [41] R. W. Munn. Microscopic theory of molecular crystal surface second harmonic generation. *The Journal of Chemical Physics*, 103(2):850–859, 1995.
- [42] M. Malagoli and R. W. Munn. Microscopic calculation of surface linear optical response in crystals of para-nitroaniline. *The Journal of Chemical Physics*, 112(15):6749–6756, 2000.
- [43] M. Malagoli and R. W. Munn. Microscopic calculation of surface-induced second-harmonic generation in crystals of para-nitroaniline. *J. Chem. Phys.*, 112(15):6758–6762, 2000.
- [44] V. Mizrahi and J. E. Sipe. Phenomenological treatment of surface second-harmonic generation. *J. Opt. Soc. Am. B*, 5(3):660–667, 1987.
- [45] J. E. Sipe. New Green-function formalism for surface optics. *Optical Society of America*, 4(4):481–489, 1987.
- [46] M. Bass, E. W. V. Stryland, D. R. Williams and W. L. Wolfe. *Handbook of Optics. Volume II: Devices, Measurements and Properties*. McGRAW-HILL, INC., 2nd edition, 1995.
- [47] SEMAT. Zeiss. <http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/basics/resolution.html>. Accessed: 07/10/2016.
- [48] R. Feynman. *The Feynman Lectures on Physics. Volume II: Mainly Electromagnetism and Matter*. Basic Books, 2010.
- [49] N. Bhardwaj and S. C. Kundu. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28(2):325–347, 2010.
- [50] A. Greiner and J. H. Wendorff. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(30):5670–5703, 2007. DOI: 10.1002/anie.200604646.

- [51] J. Fang, X. Wang and T. Lin. Functional Applications of Electrospun Nanofibers. In *Nanofibers*. InTech, 2010.
- [52] P. Lu and B. Ding. Applications of Electrospun Fibers. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2(3):169–182, 2008. DOI: 10.2174/187221008786369688.
- [53] D. Li and Y. Xia. Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? *Advanced Materials*, 16(14):1151–1170, 2004. DOI: 10.1002/adma.200400719.
- [54] C. J. Angammana and S. H. Jayaram. A Theoretical Understanding of the Physical Mechanisms of Electrospinning. In *Proc. ESA Annual Meeting on Electrostatics*, 2011.
- [55] F. Li, Y. Zhao and Y. Song. Core-Shell Nanofibers: Nano Channel and Capsule by Coaxial Electrospinning. In *Nanofibers*. InTech, 2010.
- [56] H. Wu, W. Pan, D. Lin and H. Li. Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications. *Journal of Advanced Ceramics*, 1(1):2–23, 2012. DOI: 10.1007/s40145-012-0002-4.
- [57] J. Xie and Y. Xia. Electrospinning: An Enabling Technique for Nanostructured Materials. *Materials Matters*, 3(1):19–23, 2008. DOI: 10.2174/187221008786369688.
- [58] H. Niu and T. Lin. Fibers Generators in Needleless Electrospinning. *Journal of Nanomaterials*, 2012:1–13, 2012. DOI: 10.1155/2012/725950.
- [59] C. He, W. Nie and W. Feng. Engineering of biomimetic nanofibrous matrices for drug delivery and tissue engineering. *J. Mater. Chem. B*, 2(45):7828–7848, 2014. DOI: 10.1039/C4TB01464B.
- [60] J. H. Yu. *Electrospinning of Polymeric Nanofiber Materials: Process Characterization and Unique Applications*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology. Dept of Chemical Engineering, 2007.
- [61] T. Subbiah, G. S. Bhat, R. W. Tock, S. Parameswaran and S. S. Ramkumar. Electrospinning of Nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(2):557–569, 2005.

- [62] A. Frenot and I. S. Chronakis. Polymer nanofibers assembled by electrospinning. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8(1):64 – 75, 2003. ISSN: 1359-0294.
- [63] H. M. Khanlou, A. Sadollah, B. C. Ang, J. H. Kim, S. Talebian and A. Ghadimi. Prediction and optimization of electrospinning parameters for polymethyl methacrylate nanofiber fabrication using response surface methodology and artificial neural networks. *Neural Computing and Applications*, 25(3):767–777, 2014. DOI: 10.1007/s00521-014-1554-8.
- [64] M. N. Akhtar, A. B. Sulong, S. A. Karim, C. H. Azhari and M. R. Raza. Evaluation of thermal, morphological and mechanical properties of PMMA/NaCl/DMF electrospun nanofibers: an investigation through surface methodology approach. *Iranian Polymer Journal*, 24(12):1025–1038, 2015. DOI: 10.1007/s13726-015-0390-8.
- [65] C. De Marco, S. M. Eaton, R. Suriano, S. Turri, M. Levi, R. Ramponi, G. Cerullo and R. Osellame. Surface Properties of Femtosecond Laser Ablated PMMA. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(8):2377–2384, 2010. DOI: 10.1021/am100393e.
- [66] M. Dadsetani and A. R. Omidi. Linear and nonlinear optical properties of 3-nitroaniline (m-NA) and 4-nitroaniline (p-NA) crystals: A DFT/TDDFT study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 85:117–131, 2015.
- [67] J. F. Nicoud and R. J. Twieg. Organic SHG Powder Test Data. In D. S. Chemla and J. Zyss, editors, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals - Volume 2*, chapter Appendix I, pages 221–254. Academic Press, 1987.
- [68] M. T. Nguyen. General and theoretical aspects of anilines. In Z. Rappoport, editor, *The Chemistry of Anilines: Part 1*, chapter 2, pages 75–165. Wiley, 2007.
- [69] International Union of Pure and Applied Chemistry. Compendium of Chemical Terminology, Gold Book, 2014. ISBN: 0-9678550-9-8.

- [70] M. Sauer, J. Hofkens and J. Enderlein. Basic Principles of Fluorescence Spectroscopy. In *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging*, page 1. WILEY-VCH, 2011.
- [71] M. Dadsetani and A. R. Omid. Linear and nonlinear optical response in 3-nitroaniline: A DFT study for comparison between molecular and bulk phases. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, 24(4):1550047 (22 pages), 2015.
- [72] S. Barlow and S. R. Marder. Nonlinear Optical Properties of Organic Materials. In T. J. J. Muller and U. H. F. Bunz, editors, *Functional Organic Materials: Syntheses, Strategies and Applications*, chapter 11, pages 393–437. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [73] A. Painelli and F. Terenziani. Push–pull chromophores: NLO responses, solvatochromism and vibrational spectra in a simple non-perturbative model. *Synthetic Metals*, 116(1–3):135–138, 2001.
- [74] T. Gunaratne, J. R. Challa and M. C. Simpson. Energy Flow in Push–Pull Chromophores: Vibrational Dynamics in para-Nitroaniline. *ChemPhysChem*, 6(6):1157–1163, 2005. DOI: 10.1002/cphc.200400288.
- [75] F. Bures. Fundamental aspects of property tuning in push-pull molecules. *RSC Adv.*, 4(102):58826–58851, 2014. DOI: 10.1039/C4RA11264D.
- [76] D. Pugh and J. O. Morley. Molecular Hyperpolarizabilities of Organic Materials. In D. S. Chemla and J. Zyss, editors, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals - Volume 1*, chapter II-2, pages 193–225. Academic Press, 1987.
- [77] A. Vöge and D. Gabel. Boron Derivatives for Application in Nonlinear Optics. In N. S. Hosmane, editor, *Boron Science: New Technologies and Applications*, chapter 13, pages 295–300. CRC Press, 2012.
- [78] B. Skwara, W. Barthkowiak and J. Leszczynski. The Influence of Intermolecular Interactions on Second-Order Susceptibilities of Molecular Crystals:

- Application to the m-Nitroaniline Crystal. *Structural Chemistry*, 15(5):363–386, 2004.
- [79] V. G. Dmitriev, S. G. G. Gurzadyan and D. N. Nikogosyan. *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*. Springer Berlin Heidelberg, 3rd revised edition, 1999. ISBN: 978-3-540-46793-9.
- [80] H. S. Nalwa and S. Miyata. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. CRC Press, 1st edition, 1996. ISBN: 9780849389238.
- [81] A. E. Goeta, C. C. Wilson, J. C. Autino, J. Ellena and G. Punte. Hydrogen Bonding in Nitroanilines: Neutron Diffraction Study of m-Nitroaniline at 100 K. *Chem. Mater.*, 12(11):3342–3346, 2000.
- [82] B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch and J. L. Bernstein. An organic crystal with an exceptionally large optical second-harmonic coefficient: 2-methyl-4-nitroaniline. *J. Appl. Phys.*, 50(4):2523–2527, 1979.
- [83] G. F. Lipscomb, A. F. Garito and R. S. Narang. An exceptionally large linear electrooptic effect in the organic solid MNA. *J. Chem. Phys.*, 75(3):1509–1516, 1981.
- [84] G. Ferguson, C. Glidewell, J. N. Low, J. M. S. Skakle and J. L. Wardell. Hydrogen bonding in C-methylated nitroanilines: the three-dimensional framework structure of 2-methyl-4-nitroaniline. *Acta Crystallographica Section C*, 57(3):315–316, 2001.
- [85] P. G. Lacroix. Organic Nonlinear Optical Chromophores in an Inorganic Environment. Toward an Interplay between Magnetism, Conductivity, and Nonlinear Optics. *Chem. Mater.*, 13(10):3495–3506, 2001.
- [86] Y. Washeda, E. Matsubara and K. Shinoda. *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*. Springer, 1st edition, 2011. ISBN: 978-3-642-16634-1.
- [87] V. Pecharsky and P. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second Edition*. Springer US, 2nd edition, 2009. ISBN: 978-0-387-09578-3.

- [88] D. C. Joy and D. G. Howitt. Scanning Electron Microscopy. In R. A. Meyers, editor, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, pages 457–467. Academic Press, 2003.
- [89] K.D. Vernon-Parry. Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*, 13(4):40–44, 2000.
- [90] SEMAT. http://www.semat.lab.uminho.pt/Equipamento_1.htm. Accessed: 29/09/2016.
- [91] S. A. Leslie and J. C. Mitchell. Removing gold coating from SEM samples. *Palaeontology*, 50(6):1459–1461, 2007.
- [92] H. Hu, K. Wang, H. Long, W. Liu, B. Wang and P. Lu. Precise Determination of the Crystallographic Orientations in Single ZnS Nanowires by Second-Harmonic Generation Microscopy. *Nano Lett.*, 15(5):3351–3357, 2015.
- [93] J. Leung. The emergent monoclinic phase in KNbO₃ discovered using Optical Second Harmonic Generation. Master’s thesis, Pennsylvania State University, 2013.
- [94] S. Brasselet and J. Zyss. Nonlinear polarimetry of molecular crystals down to the nanoscale. *C. R. Physique*, 8(2):165–179, 2007.
- [95] S. Brasselet. Second Harmonic Generation Microscopy in Molecular Crystalline Nano-Objects. *Nonlinear Optics and Quantum Optics*, 40(1-4):83–94, 2009.
- [96] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler and J. van de Streek. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *J. Appl. Cryst.*, 39(31):453–457, 2006.
- [97] R. M. Nezarati, M. B. Eifert and E. C. Hernandez. Effects of Humidity and Solution Viscosity on Electrospun Fiber Morphology. *Tissue Engineering: Part C*, 19(10):810–819, 2013.
- [98] R. Vallée, P. Damman, M. Dosière, E. Toussaere and J. Zyss. Nonlinear Optical Properties and Crystalline Orientation of 2-Methyl-4-nitroaniline Layers

- Grown on Nanostructured Poly(tetrafluoroethylene) Substrates. *J. Am. Chem. Soc.*, 122(28):6701–6709, 2000.
- [99] D. Jayatilaka, P. Munshi, M. J. Turner, J. A. K. Howard and M. A. Spackman. Refractive indices for molecular crystals from the response of X-ray constrained Hartree-Fock wavefunctions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11(33):7209–7218, 2009.
- [100] D. A. Roberts. Simplified Characterization of Uniaxial and Biaxial Nonlinear Optical Crystals: A Plea for Standardization of Nomenclature and Conventions. *Journal of Quantum Electronics*, 28(10):2057–2074, 1992.
- [101] M. A. Lasheen and I. H. Ibrahim. Optical Anisotropies of Some Organic Molecules. *Acta Crystallographica Section A*, 31(136):136–141, 1975.
- [102] R. Vallée, P. Damman, M. Dosièrè, E. Toussaere and J. Zyss. Nonlinear Optical Properties and Crystalline Orientation of 2-Methyl-4-nitroaniline Layers Grown on Nanostructured Poly(tetrafluoroethylene) Substrates. *Journal of the American Chemical Society*, 122(28):6701–6709, 2000.
- [103] J. Tanaka. The Electronic Spectra of Aromatic Molecular Crystals. I. Substituted Benzene Molecules. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36(7):833–847, 1963.
- [104] G. Beadie, M. Brindza, R. A. Flynn, A. Rosenberg and J. S. Shirk. Refractive index measurements of poly(methyl methacrylate) (PMMA) from 0.4 - 1.6 μm . *Appl. Opt.*, 54(31):F139–F143, 2015.

